



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Własności magnetyczne i elektronowe związków $\text{Gd}_{0.4}\text{Tb}_{0.6}(\text{Co}_{1-x}\text{M}_x)_2$, $\text{M} = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Si}$

Author: Marcin Sikora

Citation style: Sikora Marcin. ([2020]). Własności magnetyczne i elektronowe związków $\text{Gd}_{0.4}\text{Tb}_{0.6}(\text{Co}_{1-x}\text{M}_x)_2$, $\text{M} = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Si}$. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersytet ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

UNIwersYTET ŚLĄSKI
WYDZIAŁ NAUK ŚCISŁYCH I TECHNICZNYCH
INSTYTUT FIZYKI IM. AUGUSTA CHEŁKOWSKIEGO

Autor: MARCIN SIKORA

Własności magnetyczne i elektronowe związków

$Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}M_x)_2$, $M = Ni, Fe, Al, Si$.

Promotor: prof. dr hab. Grażyna Chelkowska

Promotor pomocniczy: dr Jerzy Kubacki

*Składam serdeczne podziękowania Promotorowi mojej pracy
Pani prof. dr hab. Grażynie Chelkowskiej
za każdą życzliwość i poświęcony mi czas.
Dziękuję również za okazaną pomoc oraz cenne uwagi i wskazówki
pracownikom Instytutu Fizyki i Instytutu Nauki o Materiałach:
dr Jerzemu Kubackiemu
dr Markowi Kulpie
dr hab. Arturowi Chrobakowi prof. UŚ.
dr hab. Annie Bajorek
dr Joannie Klimontko
dr Marcinowi Fijałkowskiemu
dr Krystianowi Prusikowi*

Spis treści

1. Wstęp i motywacja.	5
2. Cel pracy.	10
3. Przegląd danych literaturowych.	11
3.1. Struktura krystaliczna związków RT_2	11
3.2. Własności magnetyczne układów RT_2	14
3.3. Fizyczne aspekty układów magnetycznych.	21
3.3.1. Magnetyczny moment efektywny.	22
3.3.2. Model średniego pola (<i>MFT</i>) oddziaływań wymiennych.	23
3.3.3. Zmiany entropii magnetycznej – efekt magnetokaloryczny.	26
3.4. Własności magnetyczne wybranych związków RCO_2	31
3.5. Struktura elektronowa związków RT_2	39
3.6. Opór elektryczny związków RT_2	45
4. Techniki pomiarowe.	48
4.1. Badanie struktury krystalicznej – dyfrakcja rentgenowska (XRD).	48
4.2. Analiza struktury elektronowej. Spektroskopia fotoemisja elektronów (XPS).	51
4.3. Nadprzewodzący interferometr kwantowy – magnetometr typu SQUID.	61
4.4. Pomiar oporu – wielofunkcyjny przyrząd pomiarowy PPMS.	65
4.5. Morfologia materiałów rozdrobionych – Skaningowa mikroskopia elektronowa SEM.	67
4.6. Wyznaczanie rozmiarów cząstek – metoda dynamicznego rozpraszania światła DLS.	71
5. Preparatyka próbek.	74
6. Wyniki eksperymentalne.	75
6.1. Struktura krystaliczna związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}M_x)_2$, gdzie $M = Ni, Si, Al, Fe$	75
6.1.1. Struktura krystaliczna związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$, gdzie $x = 0.00, 0.05, 0.15, 0.50, 0.80, 1.00$	76
6.1.2. Struktura krystaliczna związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$, gdzie $x = 0.00, 0.05$ oraz 0.10	82
6.1.3. Struktura krystaliczna związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$, gdzie $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.80, 1.00$	85
6.1.4. Struktura krystaliczna $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Fe_{0.05})_2$	88
6.2. Struktura elektronowa związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}M_x)_2$, gdzie $M = Ni, Si, Al, Fe$	90
6.2.1. Struktura elektronowa $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$, gdzie $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.50, 0.80, 1.00$	91
6.2.2. Struktura elektronowa $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$, gdzie $x = 0.00, 0.05, 0.10$	102
6.2.3. Struktura elektronowa $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$, gdzie $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.80, 1.00$	109
6.2.4. Struktura elektronowa $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Fe_{0.05})_2$	118
6.3. Własności magnetyczne układów $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}M_x)_2$, gdzie $M = Ni, Si, Al, Fe$	124

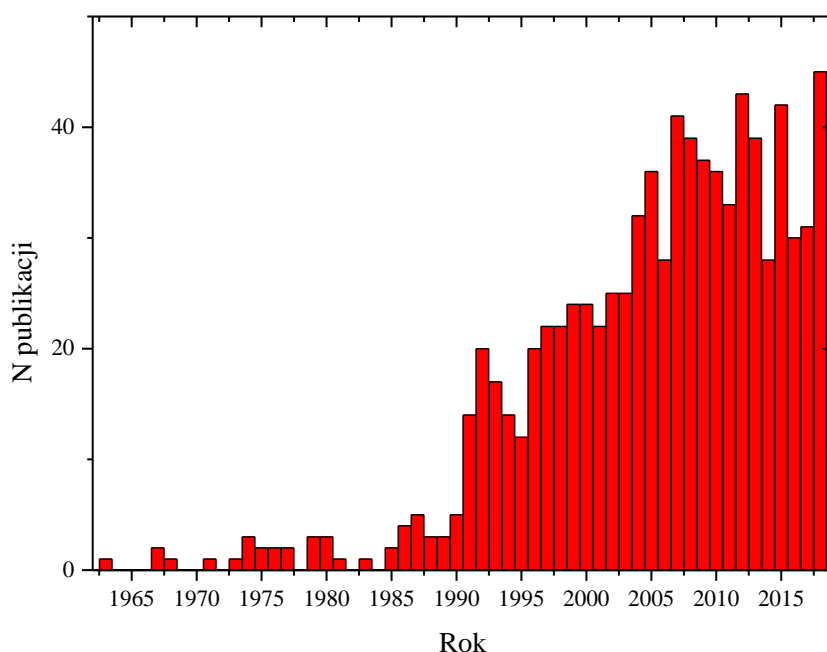
6.3.1. Własności magnetyczne związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$, gdzie $x = 0.00, 0.05, 0.15, 0.50, 0.80, 1.00$	126
6.3.2. Własności magnetyczne związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$, gdzie $x = 0.00, 0.05, 0.10$	145
6.3.3. Własności magnetyczne związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$, gdzie $x = 0.00, 0.05, 0.15, 0.80, 1.00$	156
6.3.4. Własności magnetyczne związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Fe_{0.05})_2$	172
6.4. Własności oporowe związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}M_x)_2$, gdzie $M = Ni, Al$	179
6.4.1. Własności oporowe $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$, gdzie $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.50, 0.80, 1.00$	180
6.4.2. Własności oporowe $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$, gdzie $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.80, 1.00$	185
6.5. Wpływ rozmiarowości na własności fizyczne związku $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$	189
6.5.1. Wpływ rozmiarowości na strukturę krystaliczną $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$	190
6.5.2. Wpływ rozmiarowości na morfologię związku $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$ – badanie skaningowym mikroskopem elektronowym – SEM.	192
6.5.3. Wpływ rozmiarowości na rozmiary ziaren $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$ – wyniki DLS.	194
6.5.4. Wpływ rozmiarowości na własności magnetyczne $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$	197
7. Podsumowanie zbiorcze badań, analiza oraz wnioski.	206
8. Literatura.	220
Aneks 1. Wykresy, które nie zostały umieszczone w głównej części rozprawy doktorskiej. 226	

1.Wstęp i motywacja.

Z punktu widzenia naukowego oraz aplikacyjnego coraz większą uwagę poświęca się związkom międzymetalicznym opartym na bazie metali ziem rzadkich oraz metali przejściowych lub pierwiastków z bloku p . Spowodowane jest to faktem, że wyżej wymienione metale tworzą zróżnicowaną grupę związków o bardzo szerokim spektrum własności fizycznych.

Spśród szerokiej gamy związków międzymetalicznych na szczególną uwagę zasługują związki binarne, nazywane fazami Lavesa od nazwiska ich odkrywcy – Fritza Lavesa [1], o wzorze sumarycznym RT_2 oraz RM_2 , gdzie R to metal ziem rzadkich, T – metal przejściowy, zaś M – pierwiastek bloku p . Dzieje się tak dlatego, że związki te stosunkowo łatwo jest otrzymać, a ich struktura krystaliczna teoretycznie ułatwia analizę wyników. Ze względu na swe własności magnetyczne fazy Lavesa stanowią zainteresowanie naukowe od lat 50. ubiegłego stulecia (rys. 1.).

Związki międzymetaliczne wykazują zróżnicowane własności magnetyczne, które uzależnione są głównie od charakteru oddziaływań wymiennych pomiędzy poszczególnymi podsieciami, tj. $4f - 4f$ metali ziem rzadkich, $4f - 3d$ metali ziem rzadkich oraz metali przejściowych i $3d - 3d$ samych metali przejściowych. Wyżej wymienione oddziaływania powodują, że własności magnetyczne w odpowiednich fazach Lavesa zdeterminowane są przez rodzaj ziemi rzadkiej oraz metal przejściowy. W układach RT_2 moment magnetyczny w podsieci $3d$ silnie zależy od rodzaju podstawianego pierwiastka. W związkach RNi_2 nikiel wykazuje moment magnetyczny bliski zeru, podczas gdy dla układów RFe_2 nie zależy od rodzaju podstawnika i jego wartość wynosi ok. $2.2\mu_B$. Jeszcze inna sytuacja zachodzi w układach RCO_2 , gdzie wartość momentu magnetycznego mieści się w granicach $0.5\mu_B - 1.0\mu_B$ w zależności od rodzaju ziemi rzadkiej uczestniczącej w związku. Związki YCo_2 oraz $LuCo_2$ wykazują silny paramagnetyzm Pauliego oraz cechują się metamagnetycznym przejściem fazowym paramagnetyk – ferromagnetyk pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego równego ok. $70T$. Układy RCO_2 z lekką ziemią rzadką wykazują równoległe uporządkowanie momentów magnetycznych podsieci ziemi rzadkiej R oraz $3d$ Co , natomiast w układach z ciężką ziemią rzadką antyrównoległe uporządkowanie momentów magnetycznych R i Co [2].



Rys. 1. Ilość publikacji dotyczących związków faz Lavesa. Histogram stworzony został na podstawie bazy publikacji *Web of Science* (dane na rok 2019).

Oprócz klasycznych związków RT_2 oraz RM_2 , których własności magnetyczne zostały dobrze poznane [2], coraz większe zainteresowanie wzbudzają ich pochodne zwane związkami pseudobinarnymi o wzorach sumarycznych $R_{1-x}R'_x(T_{1-y}T'_y)_2$, gdzie jedną z ziemi rzadkich zastępuje się inną bądź dokonuje się modyfikacji chemicznej w podsieci $3d$ lub obydwu modyfikacji jednocześnie. Zmiany te wpływają na własności fizyczne, zwłaszcza strukturalne, elektronowe oraz magnetyczne. Niewielką grupę z coraz liczniejszego i rozrastającego się zbioru tego typu związków stanowią: $Dy_{1-x}Tb_xCo_2$ [3], $Er_{1-c}Dy_cCo_2$ [4] oraz $Gd_{1-x}Tb_xCo_2$ [5].

Z punktu widzenia własności magnetycznych ważną rolę odgrywają parametry, takie jak temperatura porządkowania magnetycznego T_C , wielkość efektywnego momentu magnetycznego μ_{eff} przypadający na badany związek czy ogólna historia magnetyczna i związane z nią pętle histerezy magnetycznej, z którymi związane są parametry: pole koercji oraz namagnesowanie nasycenia. Parametry te determinują zastosowanie badanego związku np. jako magnesy trwałe czy uzwojenia transformatorów [6].

Innym ważnym zjawiskiem występującym w związkach magnetycznych jest tzw. zmiana entropii magnetycznej (nazywana często mylnie efektem magnetokalorycznym), która znalazła liczne zastosowania praktyczne. Po odkryciu przez Gschneidnera oraz Pecharskiego

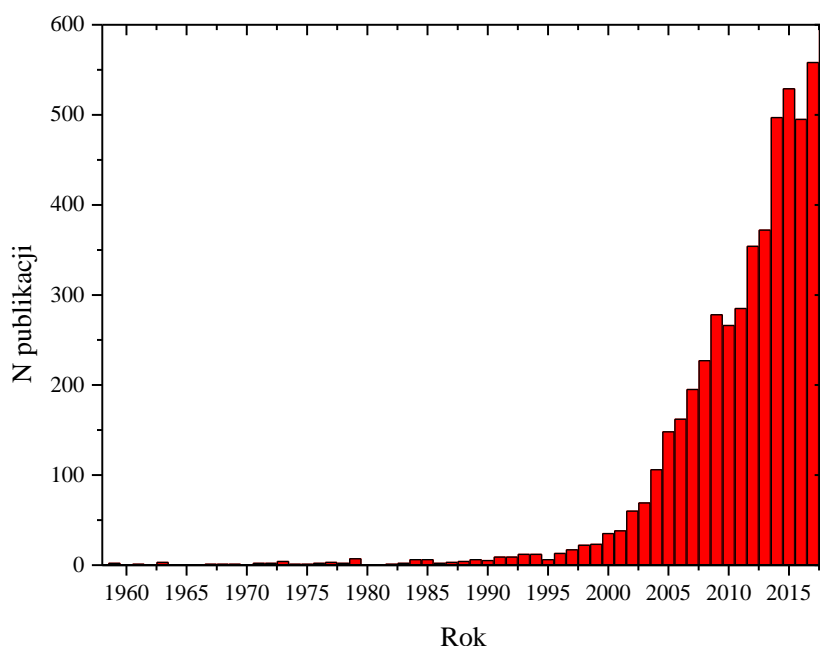
gigantycznego efektu magnetokalorycznego w $Gd_5Si_2Ge_2$ [7] wzrosło zainteresowanie ogólnymi układami $R - M$ ze względu na walory poznawcze oraz zastosowania aplikacyjne. Przykładowym zastosowaniem układów $R - M$ są nowoczesne układy chłodnicze, takie jak wysokowydajne chłodziarki magnetyczne oraz aparatura badawcza osiągająca niskie temperatury [7]. Związek $Gd_5Si_2Ge_2$ jest przykładem układu cechującego się magnetycznym przejściem fazowym pierwszego rodzaju, gdzie magnetyczne przejście porządek – nieporządek występuje w stosunkowo wysokiej temperaturze (tworzącej przedział $T_C = 270K - 290K$ w zależności od zastosowanego zewnętrznego pola magnetycznego). Przejście fazowe pierwszego rodzaju pociąga za sobą duże zmiany entropii magnetycznej ΔS_M , która dla wspomnianego $Gd_5Si_2Ge_2$ waha się w granicach $22 - 36J/kgK$ (w polu magnetycznym $5T$) w zależności od rodzaju preparatyki badanego materiału [7]. W przypadku związków RT_2 oraz RM_2 wartości zmian entropii magnetycznej silnie zależą od rodzaju przejścia fazowego, a wartość temperatury, w której to przejście występuje zmienia się znacznie w zależności od rodzaju pierwiastków. Związki binarne i fazy Lavesa rozpatrywane są więc jako obiecujące materiały do zastosowań aplikacyjnych [7]. Odzwierciedleniem tego stanu rzeczy jest wzrost liczby publikacji z zakresu badań nad efektem magnetokalorycznym w ostatnich latach (rys. 2.).

Istotnymi parametrami związanymi z efektem magnetokalorycznym są tzw. parametry RC oraz RCP opisujące ogólny transfer energii w tzw. cyklu Erikssona [7]. Parametry RC oraz RCP związane są z tzw. parametrem $\delta T_{FWHM} = T_{cold} - T_{hot}$ opisującym „okno temperaturowe”, w którym następuje największy transfer energii. Istotne jest więc, aby związki wykazywały jak największy efekty magnetokaloryczny wraz z dużymi parametrami RC oraz RCP . Dodatkowym kryterium istotnym z punktu widzenia aplikacyjnego jest występowanie efektu magnetokalorycznego w szerokim zakresie temperatur od tych niskich do temperatury pokojowej włącznie oraz niewielkie pole koercji przekładające się na znikomą pętlę histerezy magnetycznej, którą należy interpretować jako straty magnetyczne [7].

W przypadku własności elektronowych oraz transportowych istotnym parametrem jest jak najmniejsza oporność, mogąca determinować konkretne zastosowanie badanych związków. Własności transportowe, takie jak: przepływ elektronów przez przewodnik czy ciepło właściwe, podobnie jak własności magnetyczne, uzależnione są od struktury elektronowej.

Wybór materiału badawczego w niniejszej pracy nie pozostaje całkowicie losowy, gdyż jego potencjalna aplikacyjność uzależniona jest od wielu czynników, a niewątpliwie

jednym z nich jest zakres temperatury, w której zachodzą wszystkie pożądane zjawiska fizyczne.



Rys. 2. Ilość publikacji dotyczących efektu magnetokalorycznego od późnych lat 50. ubiegłego wieku. Histogram stworzony został na podstawie bazy publikacji *Web of Science* (dane na rok 2019).

W przypadku $GdCo_2$ obserwuje się wysokotemperaturowe magnetyczne przejście fazowe w okolicy $T = 400K$, natomiast w przypadku $TbCo_2$ magnetyczne przejście fazowe w okolicy $T = 227K$. Najbardziej pożądanym oknem temperaturowym, w którym badany materiał mógłby pracować jest zakres od $200K$ do $350K$. Naturalnym kandydatem zatem byłby materiał wykazujący pośrednią wartość temperatury magnetycznego przejścia fazowego, a także taki, którego własności fizyczne nie pozostały gruntownie zbadane. Materiałem takim jest $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Co_2$ z szeregu magnetycznego $Gd_{1-x}Tb_xCo_2$, który został przebadany przez Zhou i współpracowników [5]. $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Co_2$ odznacza się przejściem fazowym drugiego rodzaju w temperaturze ok. $300K$ oraz zmianami entropii magnetycznej na poziomie $5J/kgK$ w zewnętrznym polu magnetycznym ok. $5T$.

Duża wartość zmian entropii magnetycznej, jak również temperatura magnetycznego przejścia fazowego zbliżona do temperatury pokojowej wpłynęła na wybór tego związku jako podstawowego materiału roboczego. Podstawianie atomów metalu przejściowego $3d$ przez inny pierwiastek powoduje szerokie spektrum zmian własności magnetycznych, takich jak zmiany w wartości temperatury magnetycznego przejścia fazowego czy zmiany entropii

magnetycznej uzależnione głównie od ogólnych zmian w charakterze oddziaływań $4f - 3d$, $4f - 4f$ oraz $3d - 3d$. Interesujące jest więc to, jak podstawianie *Co* innym pierwiastkiem słabszym magnetycznie, takim jak *Ni* albo całkowicie niemagnetycznym wpłynie na podstawowe własności fizyczne, tj. zmiany entropii magnetycznej oraz zakres temperatury operacyjnej δT_{FWHM} .

Warto tutaj nadmienić, że do tej pory niewielu autorów badało wpływ podstawników na strukturę elektronową układów RCo_2 , zwłaszcza układów z dwiema ziemiemi rzadkimi, gdzie zmianie kompozycji chemicznej ulega także podsieć metali przejściowych. Braki wykazują tutaj badania eksperymentalne, zwłaszcza za pomocą techniki XPS, przez co tego typu badania wydają się pożądane.

2. Cel pracy.

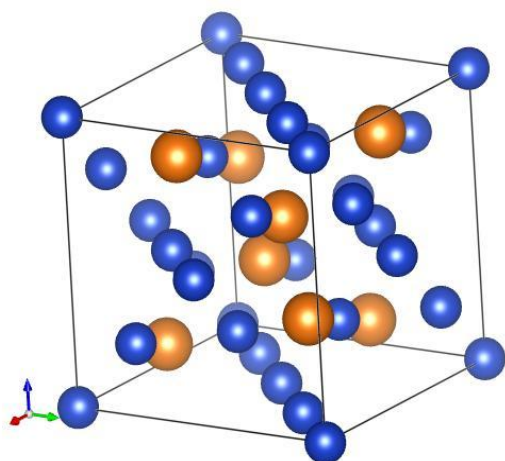
Celem niniejszej pracy było:

1. Opracowanie technologii wytwarzania oraz otrzymanie jednofazowych związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}T/A_x)_2$, gdzie $T = Fe, Ni$ oraz $A = Si, Al$, a także wyznaczenie ich struktury krystalicznej.
2. Zbadanie wpływu modyfikacji chemicznej na strukturę elektronową badanych układów.
3. Zbadanie wpływu modyfikacji chemicznej na ich podstawowe własności magnetyczne oraz na wartości zmiany entropii magnetycznej.
4. Zbadanie, w jaki sposób domieszkowanie wpływa na własności oporu właściwego związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$ i $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$.
5. Zbadanie wpływu rozmiarowości na własności magnetyczne wybranej próbki.
6. Korelacja otrzymanych wyników badań.

3. Przegląd danych literaturowych.

3.1. Struktura krystaliczna związków RT_2 .

Związki typu RT_2 , gdzie R oznacza jedną z ziem rzadkich, zaś $T = Co, Fe, Ni, Mn$ lub Al tworzą szeroką gamę związków o zróżnicowanych własnościach fizycznych. Są to układy o największej gęstości upakowania, o których powstaniu decyduje stosunek promieni atomowych r_R/r_T oraz tzw. stężenie elektronowe będące stosunkiem liczby elektronów walencyjnych poszczególnych atomów do liczby wszystkich atomów w komórce elementarnej. Idealny stosunek promieni atomowych pierwiastków R oraz T wynosi $r_R/r_T = 1.225$. W rzeczywistości jednak obserwuje się powstawanie tych faz, gdy stosunek ten mieści się w przedziale $1.05 - 1.68$. Wartość stężenia elektronowego jest jednym z kryteriów decydujących o tym, jaki układ krystalograficzny wytworzy układ RT_2 . Związki typu RT_2 krystalizują w trzech rodzajach struktur krystalicznych: $MgCu_2$ (C15), $MgZn_2$ (C14) oraz $MgNi_2$ (C36). Jeżeli stosunek elektronów walencyjnych atomów do wszystkich atomów w komórce elementarnej mieści się w przedziale $1.33 - 1.75$ to układ RT_2 krystalizuje w strukturze $MgCu_2$ (C15). Jeżeli stężenie elektronowe mieści się w przedziale $1.81 - 2.05$ to związek RT_2 krystalizuje w fazie $MgZn_2$ (C14). Natomiast struktura $MgNi_2$ (C36) powstaje, gdy stężenie elektronowe mieści się w przedziale $1.78 - 1.95$. Fazy Lavesa tworzone są nie tylko przez metale ziem rzadkich wraz z wcześniej wymienionymi pierwiastkami T . W podsieć ziemi rzadkiej wejść mogą także pierwiastki bloków $3d$, $4d$ oraz $5d$, a także niektóre aktynowce (U, Pu, Np) [8].



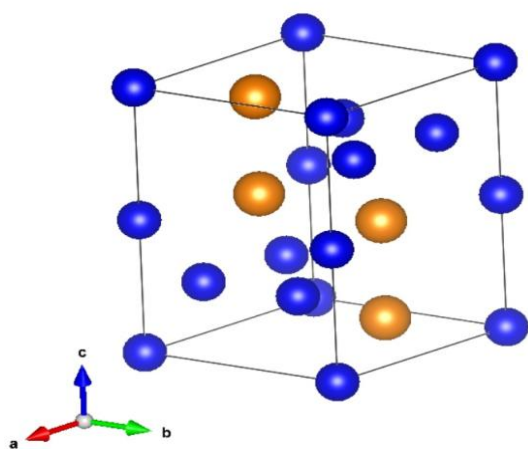
Rys. 3. Komórka elementarna $MgCu_2$. Kolorem pomarańczowym zaznaczono atomy magnezu Mg , niebieskim atomy miedzi Cu . Parametr komórki elementarnej wynosi a we wszystkich kierunkach.

Struktura $MgCu_2$ (C15) jest układem regularnym, przestrzennie centrowanym, należącym do przestrzennej grupy krystalograficznej $Fd\bar{3}m$. Komórka elementarna zawiera 8 stechiometrycznych cząstek RT_2 ($MgCu_2$), tak więc w jej środku znajdują się 24 atomy. Strukturę tę przedstawiono na rys. 3. Położenie atomów R (Mg) w strukturze C15 odpowiada ściśle

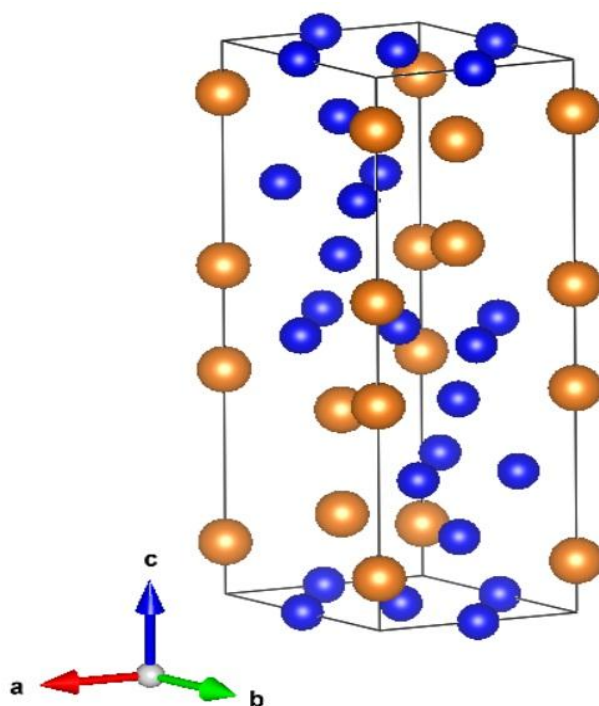
strukturze diamentu i tworzy część o największej symetrii, podczas gdy atomy pierwiastków T tworzą cztery tetraedry

zanurzone w strukturze diamentu (nie posiadają one struktury regularnej). Patrząc na tę strukturę od kierunku krystalograficznego $[111]$ uzyskać można heksagonalny układ krystalograficzny [8].

Struktura typu $MgZn_2$ ($C14$) należy do heksagonalnego układu krystalograficznego o grupie przestrzennej $P6_3/mmc$. W komórce elementarnej znajduje się 12 atomów, czyli cztery stechiometryczne cząsteczki $MgZn_2$. W tego typu układzie atomy Mg (ziemi rzadkiej lub pierwiastków $4d$, $5d$) tworzą tzw. sieć warstwową o upakowaniu typu $ABAB$, w której w wolnych przestrzeniach znajdują się atomy Zn . Struktura $MgZn_2$ ($C14$) przedstawiona została na rys. 4.



Rys. 4. Komórka elementarna $MgZn_2$. Kolorem pomarańczowym zaznaczono atomy magnezu Mg , niebieskim atomy cynku Zn .



Rys. 5. Komórka elementarna $MgZn_2$. Kolorem pomarańczowym zaznaczono atomy magnezu Mg , niebieskim atomy niklu Ni .

Struktura typu $MgNi_2$ ($C36$), podobnie jak poprzednia, należy do heksagonalnego układu krystalograficznego i grupy przestrzennej $P6_3/mmc$. W komórce elementarnej znajduje się 8 stechiometrycznych cząsteczek $MgNi_2$, czyli 24 atomy. W strukturze tej oś c wydłużona jest w stosunku do struktury $C14$. Struktura krystaliczna tego typu jest strukturą pośrednią pomiędzy strukturami $MgCu_2$ ($C15$) oraz $MgZn_2$ ($C36$), ponieważ połowa atomów Mg

ułożona jest podobnie jak w strukturze *C15*, podczas gdy druga połowa ułożona jest jak w strukturze *C14*.

Przykładowe fazy Lavesa, gdzie podsić *R* składa się z ziemi rzadkiej zebrano w tab. 1.

T	R													
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Mn			C14	C14	C14		C15	C15	C15	C14	C14	C14		C14
Fe					C15									
Co		C15	C15	C15	C15	C15	C15	C15	C15	C15	C15	C15	C15	C15
Ni	C15	C15	C15	C15	C15	C15	C15	C15	C15	C15	C15	C15	C15	C15

Tab. 1. Typy struktury krystalicznej wybranych faz Lavesa otrzymanych z ziem rzadkich *R* oraz metali przejściowych *3d* (*T*) [8].

Większość faz Lavesa zawierających ziemie rzadkie krystalizuje w strukturze *C15*. W przypadku związków typu RNi_2 większość krystalizuje w strukturze *C15*, jednakże dokładniejsze badania, zwłaszcza układów o mieszanej stechiometrii, czyli takich, w których podsić ziemi rzadkiej zawiera więcej niż jedną ziemię rzadką lub takich, w których istnieje prawdopodobieństwo powstania tzw. wakansów atomowych wykazały, że układy RNi_2 występować mogą w tzw. nadstrukturze $MgCu_2$, należącej do grupy przestrzennej $F43m$ i posiadającej podwojony parametr komórki elementarnej *a* [10]. Jest to istotne dla materiałów, w których sukcesywnie podstawia się atomy *Co* podsięci *3d* przez atomy *Ni*.

3.2. Własności magnetyczne układów RT_2 .

Własności magnetyczne układów RT_2 lub $R(T,P)_2$ w głównej mierze uzależnione są od rodzaju oddziaływań pomiędzy poszczególnymi pierwiastkami wchodzącymi w ich skład. Oddziaływania w układach RT_2 , $R(T,P)_2$, gdzie R oznacza ziemię rzadką, T – metal przejściowy, P – pierwiastek bloku p , można scharakteryzować poprzez trzy główne oddziaływania wymienne: oddziaływanie $R - R$, zachodzące pomiędzy poszczególnymi atomami ziem rzadkich, oddziaływanie wymienne $R - T$, opisujące oddziaływania pomiędzy podsicią ziemi rzadkiej i metalu przejściowego oraz oddziaływanie $T - T$, zachodzące pomiędzy atomami podsieci metali przejściowych.

Oddziaływanie $R - R$, zachodzące pomiędzy jonami ziem rzadkich jest najsłabszym oddziaływaniem spośród wcześniej wymienionych. Związane jest to z pośrednim charakterem tego oddziaływania, gdyż biorące w nim udział niezapełnione orbitale $4f$ posiadają taki rozkład funkcji falowych, który nie pozwala na ich bezpośrednie przekrywanie się, co wyklucza bezpośrednie oddziaływanie wymienne. Dodatkowo funkcje te ekranowane są przez powłoki $5d$ oraz $6s$. Oddziaływanie $4f - 4f$ interpretuje się wykorzystując model $RKKY$ (nazwa pochodzi od jego twórców – Rudermana, Kittela, Kasuyi oraz Yosidy, którzy opisali je w trzech niezależnych od siebie pracach [10, 11]), w którym oddziaływanie realizowane jest za pomocą tzw. elektronów przewodnictwa. W modelu tym zakłada się, że zlokalizowany jon metalu ziemi rzadkiej, który znajduje się w pozycji R_n polaryzuje spin elektronu $\sigma(r)$ znajdujący się w pozycji r , który następnie polaryzuje spin (moment magnetyczny) ziemi rzadkiej, z którą oddziałuje. Polaryzacja elektronów przewodnictwa wyrażona jest poprzez relację:

$$1) \sigma(r) = \frac{9}{4} \pi z^2 \frac{J_{sf}(g_J - 1)}{V^2 E_F} J_n F(2k_f |r - R_n|)$$

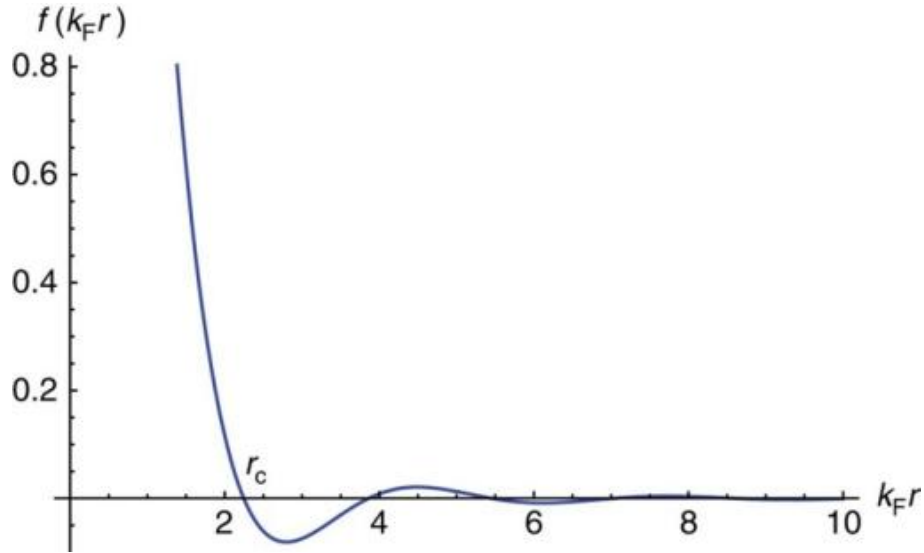
gdzie:

z – ilość elektronów przewodnictwa, J_{sf} – całka sprzężenia elektronów przewodnictwa $s - f$, V – objętość molowa, E_F – energia Fermiego, k_f – wektor falowy Fermiego, $F(x)$ – funkcja oscylacyjna Rudermana-Kittela.

Funkcja oscylacyjna Rudermana-Kittela wyrażona jest poprzez relację:

$$2) F(x) = \frac{x \cos x - x \sin x}{x^4}$$

a jej wykres przedstawiony został na rys. 6 .



Rys. 6. Wykres funkcji Rudermana-Kittela.

Funkcja ta posiada charakter oscylacyjny, co powoduje, że możliwe jest uporządkowanie ferromagnetyczne, jak i antyferromagnetyczne, gdyż rodzaj uporządkowania zależy od znaku funkcji. Oddziaływanie *RKKY* może mieć dominujący charakter jedynie wtedy, gdy metal przejściowy *T* jest niemagnetyczny. Teorię *RKKY* stosuje się niekiedy do analizy wyników z zakresu paramagnetyzmu. Przykładowo paramagnetyczną temperaturę Curie można wyrazić relacją:

$$3) \theta = -\frac{3}{4} z^2 \frac{J_{sf} (g_J - 1)^2 J(J + 1)}{V^2 E_F k_B} \sum_n F(2k_F R_n)$$

przy założeniu stałości oddziaływania J_{sf} oraz proporcjonalności temperatury Curie do czynnika De Gennes $G = (g_J - 1)^2 J(J + 1)$. Oddziaływanie pośrednie *RKKY* powinno mieć charakter dominującego oddziaływania w związku $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Ni_2$, gdyż z założenia nikiel jest jonem niemagnetycznym lub słabym magnetycznie w porównaniu z jonami gadolinu oraz terbu (jony *Ni* nie wykazują zerowego momentu magnetycznego w otoczeniu gadolinu;

istnieje szereg prac, w których moment magnetyczny niklu wyznaczany jest drogą eksperymentalną np. za pomocą dyfrakcji neutronów lub dichroizmu magnetycznego [12]).

Najsilniejszym oddziaływaniem pomiędzy jonami w układach $R - T$ jest oddziaływanie $T - T$. Spowodowane jest to faktem, że elektronowe funkcje falowe $3d$ posiadają stosunkowo duży rozkład przestrzenny, co powoduje, że orbitale $3d$ sąsiadujących ze sobą atomów przekrywają się i następuje wymiana bezpośrednia. Bezpośrednie nakrywanie się orbitali $3d$ powoduje powstanie wspólnego pasma energetycznego i prowadzi do tzw. magnetyzmu pasmowego. Oddziaływanie $T - T$ jest na tyle silne, że prowadzi do nierównej dystrybucji gęstości spinów, czyli tzw. różnicy w ilości elektronów ze spinem ulokowanym w górę oraz w dół. Różnice w gęstości stanów elektronowych wpływają na moment magnetyczny, co można wyrazić poprzez relację:

$$4) m = \sum_E (N(E) \uparrow - N(E) \downarrow)$$

gdzie $N(E)\uparrow$ oznacza gęstość stanów ze spinem w górę, natomiast $N(E)\downarrow$ gęstość stanów ze spinem w dół. Istnieją dwa mechanizmy oddziaływania pomiędzy jonami metali przejściowych: wcześniej już wspomniane bezpośrednie oddziaływanie $T - T$, wynikające z nakładania się orbitali $3d$ oraz pośrednie oddziaływanie wykorzystujące orbitale $5d$ metali ziem rzadkich, gdyż orbital $5d_R$ przykrywa się z orbitalami $3d$ metali przejściowych. Mechanizm ten oznacza się przez $3d_T - 5d_R - 3d_T$. Giginoux w swej pracy [13] dotyczącej międzymetalicznych związków metali rzadkich zasugerował, że w przypadku związków RT_2 , gdzie $T = Co$ lub Ni , bardziej odpowiednim modelem jest model zlokalizowanych elektronów, natomiast w przypadku związków z Fe bardziej odpowiednie jest podejście od strony magnetyzmu pasmowego i modelu Stonera.

Oddziaływanie $R - T$ jest oddziaływaniem pośrednim łączącym cechy oddziaływania $R - R$ opisanego modelem $RKKY$ oraz oddziaływania $T - T$, silnie zależącym od ich charakteru oraz siły. Oddziaływanie $R - T$ ma charakter pośredni, gdyż funkcje falowe zlokalizowanych elektronów $4f$ nie przekrywają się z funkcjami falowymi elektronów $3d$. Campbel [14] zaproponował pośrednią realizację tego oddziaływania poprzez funkcje falowe $5d$ metali ziem rzadkich. W modelu tym założono, że elektrony $4f$ polaryzują ekranujące je elektrony $5d$, a następnie dochodzi do bezpośredniego oddziaływania $5d - 3d$, gdyż elektronowe funkcje falowe elektronów $5d$ oraz $3d$ przekrywają się. Oddziaływanie $5d - 3d$ jest oddziaływaniem ujemnym, co w połączeniu z oddziaływaniem dodatnim $4f - 5d$

prowadzi do antyrównoległego sprzężenia pomiędzy metalami R oraz T . Dla ciężkich metali ziem rzadkich według reguły Hunda, gdzie $J = L + S$, ujemne sprzężenie spinów prowadzi do uporządkowania ferrimagnetycznego podsieci R oraz T , zaś w przypadku lekkich metali ziem rzadkich, gdzie $J = L - S$, sprzężenie prowadzi do uporządkowania antyferromagnetycznego.

Fenomenologiczne podejście do własności magnetycznych układów RT_2 , zwłaszcza związków RCO_2 wyjaśnić można w oparciu o model $s - d$, po raz pierwszy zaproponowany przez Takahasiego i Shimizu [15], który w latach późniejszych ulegał modyfikacjom oraz dalszemu rozwijaniu przez wielu autorów [8]. Model ten łączy dwa podejścia: podejście zlokalizowanych momentów magnetycznych (na podsieci ziemi rzadkiej), a także metamagnetyzm elektronów wędrownych związany z podsiecią $3d$ (magnetyzm elektronów wędrownych). W modelu tym, zlokalizowane momenty magnetyczne pierwiastków $4f$ rozpatrywane są jako źródło pola efektywnego działającego na podsieć elektronów wędrownych d . Inoue oraz Shimizu [16] zaprezentowali wersję modelu $s - d$, w której energię swobodną badanego układu można przedstawić za pomocą magnetyzacji obu podsieci magnetycznych tzn. M_F opisującej zlokalizowane momenty magnetyczne pierwiastków $4f$ oraz M_d opisującej magnetyzację podsieci elektronów wędrownych d . W tym przypadku, energię swobodną F badanego układu można rozważać jako sumę pochodzącą od dwóch zależnych od siebie wkładów – energii swobodnej związanej z elektronami zlokalizowanymi oraz energii swobodnej związanej z elektronami wędrownymi, a także członu będącego sprzężeniem magnetyzacji obu podsieci w postaci relacji:

$$5) F = F_F + F_d - n_{RCO_2} M_F M_d$$

Człon F_d jest energią swobodną związaną z elektronami wędrownymi wyrażoną przez równanie [8]:

$$6) F_d = \frac{1}{2} a_1 M_d^2 + \frac{1}{4} a_3 M_d^4 + \frac{1}{6} a_5 M_d^6 - B M_d$$

w którym M_d oznacza magnetyzację podsieci d , B – zewnętrzne pole magnetyczne działające na układ, zaś a_1 , a_2 oraz a_3 to współczynniki Landaua energii swobodnej będące funkcją temperatury. W parametrach tych zawarta jest informacja na temat kształtu pasma w pobliżu krawędzi Fermiego [8]. Aby mogło wystąpić przejście fazowe pierwszego rodzaju ze stanu paramagnetycznego do stanu ferromagnetycznego przy polu krytycznym B_C wymagane jest,

aby wraz ze wzrostem przykładanego pola nastąpił wzrost $N(E_F)$. Warunkiem koniecznym wystąpienia zjawiska IEM (meta magnetyzm elektronów wędrownych) w związkach RCO_2 jest obecność piku energetycznego poniżej krawędzi Fermiego o dużej dodatniej krzywiznie. Gdy warunek ten jest spełniony wzrost zewnętrznego pola magnetycznego powoduje wzrost gęstości stanów na poziomie Fermiego, co przekłada się na spełnienie kryterium Stonera powyżej pola krytycznego B_C . Teoretycznie wartość pola krytycznego w układach RCO_2 znajduje się w okolicy $B_C \sim 100T$ [8] i maleje, gdy w podsić związaną z atomami Co podstawia się inne pierwiastki. Trudno jest ustalić jednoznaczną przyczynę tego zjawiska. W literaturze znaleźć można trzy mechanizmy odpowiedzialne za to zachowanie [8]: przesunięcie się poziomu Fermiego w kierunku niższych energii spowodowane ubytkiem elektronów d , zmianę szerokości pasma (co pociąga za sobą zmianę jego krzywizny) związanej ze zmianami parametru komórki elementarnej, a także hybrydyzację pomiędzy stanami $3d$ i $3p$, gdy w miejsce Co podstawia się inne metale niż przejściowe.

Energię swobodną F_F elektronów związanych ze stanami zlokalizowanymi można przedstawić w postaci:

$$7) F_F = \frac{1}{2} b_1 M_F^2 + \frac{1}{4} b_2 M_F^4 + \frac{1}{6} b_3 M_F^6 - B M_F$$

gdzie parametry b_1 oraz b_2 można wyrazić poprzez poniższe relacje:

$$8) b_1(T) = \frac{3k_B T}{N_R J(J-1)(g\mu_B)^2} - n_{RR}$$

$$9) b_2(T) = \frac{9}{20} \frac{k_B T [(2J+1)^2 + 1]}{N_R^3 J^3 (J+1)^3 (g\mu_B)^4}$$

gdzie n_{RR} oraz n_{RCO_2} oznaczają odpowiednio współczynniki pola molekularnego [8] reprezentujące oddziaływania pomiędzy elektronami $4f - 4f$ oraz oddziaływanie pomiędzy podsićią $4f - 3d$ (podsićią ziemi rzadkiej oraz podsićią Co). Gdy R wykazuje moment magnetyczny, a w podsići ziemi rzadkiej dochodzi do przejścia magnetycznego (na skutek zmiany pola magnetycznego bądź temperatury), wówczas podsić Co zyskuje moment

magnetyczny. Jak wspomniano wcześniej, ze strony podsieci metali ziem rzadkich na podsić *Co* zadziała pole efektywne. Pole to można wyrazić poprzez relację [2]:

$$10) B_{eff}^{Co} = B_{mol}^{Co} + B_{zew} = B_{RCO_2}^{Co} + B_{CoCo} + B_{zew} = n_{RCO_2} M_R = n_{CoCo} M_d + B_{zew}$$

gdzie pola magnetyczne $B_{RCO_2}^{Co}$ i B_{CoCo} powstają na skutek oddziaływań wymiennych pomiędzy atomami poszczególnych podsieci. Współczynnik n_{RCO_2} wyrazić można poprzez całkę wymiany pomiędzy podsiecią ziemi rzadkiej oraz podsieci *Co* jako [2]:

$$11) n_{RCO_2} = J_{RCO} \frac{(g_R - 1)}{g_R}$$

W modelu *sd* energię swobodną F wyrażoną równaniem (5) można rozwinąć w szereg potęgowy względem magnetyzacji M (będącej sumą magnetyzacji obu podsieci $M = M_F + M_d$), minimalizując powyższą energię zakładając stałą wartość M :

$$12) F = \frac{1}{2} c_1 M^2 + \frac{1}{4} c_2 M^4 + \dots$$

gdzie:

$$13) c_1 = \frac{a_1(T)b_1(T) - n_{RCO_2}^2}{Q}$$

$$14) c_2 = \frac{1}{Q^4 \left[b_2(T) \{a_1(T) + n_{RCO_2}\}^4 + a_2(T) \{b_1(T) + n_{RCO_2}\}^4 \right]}$$

natomiast Q :

$$15) Q = a_1(T) + b_1(T) + 2n_{RCO_2}$$

W magnetycznym przejściu fazowym drugiego rodzaju temperaturę uporządkowania magnetycznego T_C wyrazić można jako:

$$16) T_C^{II} = N_R \frac{g^2 \mu_B^2 J_R (J_R + 1)}{3k_B} (n_{RR} + n_{RCO_2}^2 \chi_{Co})$$

podczas gdy temperatura T_C^I dla przejścia fazowego niewiele różni się od tej dla przejścia fazowego drugiego rodzaju [8].

Parametr c_2 występujący w równaniu (14) można wyrazić poprzez T_C^{II} w postaci:

$$17) c_2(T_C) = \frac{b_2(T_C) + a_2(T_C) [\chi_{Co}(T_C) n_{RCO_2}]^4}{[1 + \{\chi_{Co}(T_C) n_{RCO_2}\}]^4}$$

Zaletą tego modelu jest to, że parametry c_1 oraz c_2 łączą ze sobą podejście elektronów wędrownych oraz zlokalizowanych (poprzez parametry a_i oraz b_i) oraz pokazują ich wzajemną koegzystencję. Ważne jest to, że parametry a_i oraz b_i zależne są od struktury elektronowej w pobliżu poziomu Fermiego, co pokazuje, że oddziaływania magnetyczne oraz temperatury uporządkowania magnetycznego powiązane są ze strukturą elektronową. Dodatkowo znaki współczynników c_i determinują rodzaj przejścia fazowego, a w modelu tym występować mogą oba przejścia fazowe.

3.3. Fizyczne aspekty układów magnetycznych.

W niniejszej rozprawie doktorskiej wyznaczone zostaną podstawowe własności magnetyczne badanych układów, takie jak przebiegi magnetyzacji w funkcji temperatury $M = M(T)$ czy zmiennego pola magnetycznego $M = M(\mu_0 H)$ i zmiany podatności zmiennoprądowej $\chi_{AC} = \chi_{AC}(T)$ oraz parametry i wielkości magnetyczne, które można z nich uzyskać. Wyżej wymienione zależności zostaną dokładniej opisane w sekcji z wynikami eksperymentalnymi, a na ich podstawie w oparciu o pewne prawa i relacje fizyczne, wyznaczone zostaną także wartości magnetycznych momentów efektywnych $\mu_{eff}(x)$, średnie wartości całek wymiany J_{ik} oraz wartości zmian entropii magnetycznej w funkcji temperatury $-\Delta S = -\Delta S [\mu_0 H, T]$.

3.3.1. Magnetyczny moment efektywny.

Na podstawie pomiarów magnetyzacji w trybach M_{FC} oraz M_{ZFC} przeprowadzonych z wykorzystaniem nadprzewodzącego kwantowego magnetometru typu SQUID (opisanego w późniejszych rozdziałach) można wyznaczyć wartość paramagnetycznego momentu efektywnego w danym zakresie temperatur, będącego średnią miarą momentu magnetycznego badanego materiału. Dokonuje się tego za pomocą zmodyfikowanego prawa Curie-Weissa oraz relacji opisującej moment efektywny:

$$18) \chi(T) = \chi_0 + \frac{C_{CW}}{T - \theta_p}$$

$$19) \mu_{eff} = 2.84 \sqrt{\chi(T - \Theta_p)} = 2.84 \sqrt{C_{CW}}$$

gdzie: C_{CW} to stała Curie-Weissa, $\chi(T - \theta_p)$ – namagnesowanie w regionie paramagnetycznym, θ_p – paramagnetyczna temperatura Curie, χ_0 – stała.

Wykorzystując odwrotność podatności $1/\chi(T)$ można dokonać dopasowania powyższej relacji do przedziału liniowych zmian charakterystycznych dla zakresu paramagnetycznego. Dopasowanie obarczone jest błędem dopasowania. Błąd ten oszacować można korzystając z relacji:

$$20) \Delta\mu_{eff} = \left| \frac{\partial \mu_{eff}}{\partial C_{CW}} \right| |\Delta C_{CW}| = \left| \frac{2.84}{2} \frac{1}{\sqrt{C_{CW}}} \right| |\Delta C_{CW}|$$

gdzie: ΔC_{CW} to błąd dopasowania stałej Curie-Weissa.

3.3.2. Model średniego pola (MFT) oddziaływań wymiennych.

Oddziaływania wymienne zachodzące pomiędzy poszczególnymi podsieciami magnetycznymi w układach RT_2 charakteryzuje się poprzez całki wymiany J_{RR} , J_{RT} oraz J_{TT} . W układach bazujących na ziemi rzadkiej oraz metalu przejściowym wartości tych parametrów można oszacować na podstawie danych eksperymentalnych używając do tego celu modelu dwusieczniowego opisanego w pracach [17, 18, 19]. Na podstawie analizy pola molekularnego termodynamiczną zależność namagnesowania w funkcji temperatury $M = M(T)$ rozpatruje się jako superpozycję dwóch magnetyzacji: $M_R(T)$ należącą do podsieci ziemi rzadkiej oraz $M_T(T)$ należącą do podsieci $3d$. Całkowitą magnetyzację rozpatrywanego układu przedstawia się wtedy jako:

$$21) M = |M_R - M_T|$$

gdzie:

$$22) M_R = -N_R \mu_B g_R \langle J_R \rangle = -N_R \mu_B g_R J_R B_{J_R} \left(\frac{g_R J_R H_R \mu_B}{k_B T} \right)$$

$$23) M_T = -N_T \mu_B g_T \langle J_T \rangle = -N_T \mu_B g_T J_T B_{J_T} \left(\frac{g_T J_T H_T \mu_B}{k_B T} \right)$$

$$24) H_R = \frac{2J_{RR}Z_{RR}(g_R - 1)^2}{N_R g_R^2 \mu_B^2} M_R + \frac{2J_{RT}Z_{RT}(g_R - 1)(g_T - 1)}{N_T g_R \mu_B^2} M_T + H_{ext}$$

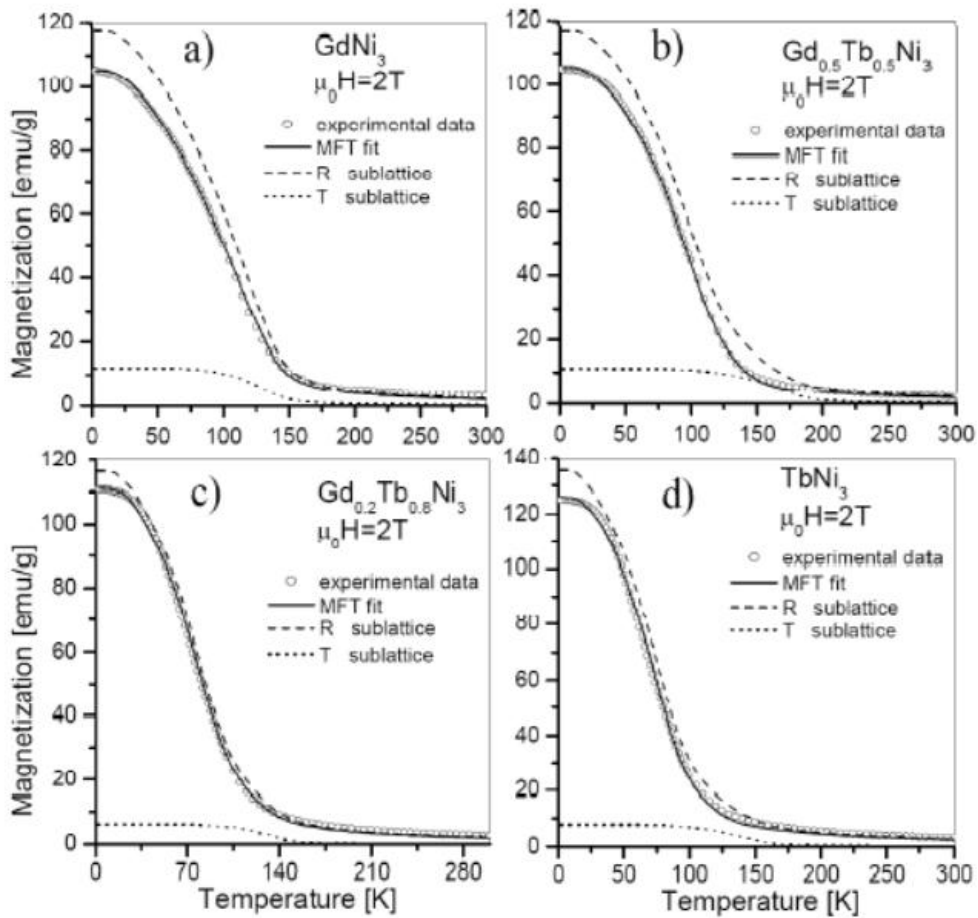
$$25) H_T = \frac{2J_{TR}Z_{TR}(g_R - 1)(g_T - 1)}{N_R g_R^2 \mu_B^2} M_R + \frac{2J_{TT}Z_{TT}(g_T - 1)^2}{N_T g_T^2 \mu_B^2} M_T + H_{ext}$$

natomiast:

$$26) B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}x\right)$$

W wyżej wymienionych relacjach parametry N_i oznaczają ilość atomów danego typu w komórce elementarnej, g_i – czynniki Landego, H_i – pole magnetyczne działające na daną

podsieć, H_{EXT} – zewnętrzne pole magnetyczne, k_B – stałą Boltzmana, μ_B – magneton Bohra, J_i – całkowity orbitalny moment pędu atomów danej podsieci. W modelu tym zakłada się, że momenty obu podsieci magnetycznych sprzężone są ze sobą antyferromagnetycznie. Krzywizna funkcji Brillouina uzależniona jest głównie od stanu podstawowego, dlatego przyjmuje się, że parametry J_R oraz J_T są parametrami niezależnymi. Teoretyczne momenty nasycenia danych pierwiastków ziem rzadkich g_J są dobrze określone, przez co dopasowania teoretycznego podanych relacji (20-24) można dokonać poprzez manipulowanie uśrednionym momentem magnetycznym danej podsieci (w przypadku stałych ilości ziem rzadkich dopasowuje się moment magnetyczny podsieci $3d$) oraz stałych oddziaływań wymiennych zachodzących pomiędzy poszczególnymi podsieciami (całek wymiany). Relacje (21-25) dają dużą zgodność dopasowania z krzywymi eksperymentalnymi dla niektórych związków [17]. Na rys. 7. przedstawiono dopasowanie dla związków $Gd_{1-x}Tb_xNi_3$.



Rys. 7. Dopasowanie modelu *MFT* magnetyzacji podsieci w oparciu o równania (20-24) [17].

Na jej podstawie w tab. 2. zebrano otrzymane wartości poszczególnych całek wymiany.

<i>Związek</i>	J_{RR}	- J_{RT}	J_{TT}
	$[10^{-23}J]$		$[10^{-21}J]$
$GdNi_3$	1.58	7.05	2.01
$Gd_{0.5}Tb_{0.5}Ni_3$	2.05	1.85	3.54
$Gd_{0.2}Tb_{0.8}Ni_3$	1.62	1.63	4.12
$TbNi_3$	1.18	1.42	4.41

Tab. 2. Wartości całek wymiany dla $Gd_{1-x}Tb_xNi_3$ [17].

Model ten z powodzeniem zastosowano także do innych rodzajów związków [20]. Warto tutaj nadmienić, że w literaturze istnieje szereg prac [21], w których na podstawie wartości temperatury magnetycznego przejścia fazowego oszacowano wartości poszczególnych oddziaływań wymiennych. Wartości te zebrano w tab. 3.

<i>R</i>	RNi_2	RCO_2		RCO_3	
	$J_{RR} (A_{RR})$	$T_C [K]$	$J_{RT} (A_{RT})$	$T_C [K]$	$J_{RT} (A_{RT})$
<i>Pr</i>	9.7	54	25.8	350	37.0
<i>Nd</i>	5.7	95	23.0	395	29.8
<i>Sm</i>	4.6	-	-	-	-
<i>Gd</i>	2.5	400	18.8	615	17.6
<i>Tb</i>	2.2	227	18.1	506	15.7
<i>Dy</i>	2.0	140	18.0	450	15.5
<i>Ho</i>	1.8	75	17.8	408	14.9
<i>Er</i>	1.6	32	16.0	380	15.5
<i>Tm</i>	1.4	7	17.0	355	15.0

Tab. 3. Oszacowane wartości całek wymiany pomiędzy ziemiami rzadkimi (przy założeniu, że atomy niklu są niemagnetyczne) w fazach Lavesa typu RNi_2 oraz oszacowane wartości całek wymiany pomiędzy podsieciami ziem rzadkich a podsieciami Co w fazach Lavesa typu RCO_2 i RCO_3 . Wartości $J_{RR} (A_{RR})$ podane są w ($10^{-23}J$), natomiast $J_{RT} (A_{RT})$ w $10^{-23}J$ [21].

3.3.3. Zmiany entropii magnetycznej – efekt magnetokaloryczny.

Zmiany entropii magnetycznej (nazywane często efektem magnetokalorycznym) są wewnętrzną własnością wszystkich ciał magnetycznych. W zależności od natężenia przykładanego pola magnetycznego następuje ogrzanie albo schłodzenie materiału magnetycznego. Podstawy teoretyczne tego zjawiska podali niezależnie od siebie dwaj badacze: Debay oraz Diauque. Efekt magnetokaloryczny charakteryzuje się za pomocą dwóch parametrów: izotermicznej zmiany entropii magnetycznej $\Delta S_M(H, T)$ oraz adiabatycznej zmiany temperatury $\Delta T_{ad}(H)$.

Entropia magnetyczna przy stałym ciśnieniu zależy od temperatury T oraz zewnętrznego pola magnetycznego $\mu_0 H$ i stanowi ona jeden z przyczynków do całkowitej entropii danego ciała stałego. Oprócz entropii magnetycznej wyróżnia się także entropię związaną z drganiami sieci krystalicznej – entropię fononową $S_{lattice}(T)$, która zależy od temperatury układu oraz entropii związanej ze stanem elektronowym ciała stałego, także zależną od temperatury oznaczaną przez $S_{el}(T)$. Całkowitą entropię ciała stałego wyraża się przez relację [22]:

$$27) S(H, T) = S_M(H, T) + S_{lattice}(T) + S_{el}(T)$$

Zależność $\Delta S_M(\mu_0 H, T)$ dowieść można wykorzystując relację opisującą energię swobodną Gibbsa (27) oraz fakt, że potencjały termodynamiczne muszą spełniać warunek różniczki zupełnej.

$$28) G = E - TS$$

Różniczkując to wyrażenie oraz zastępując entalpię swobodną przez energię wewnętrzną, a przyczynęk do pracy wyrażając przez HdM , po odpowiednich uproszczeniach otrzyma się wyrażenie:

$$29) dG = -MdH - SdT$$

Z warunku różniczki zupełnej wynika następująca relacja:

$$30) \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T$$

Wyrażając entropię jako funkcję temperatury oraz pola i dokonując jej różniczkowania, wykorzystując równanie (29), otrzyma się wyrażenie na zmianę entropii magnetycznej w warunkach izotermicznych ($dT = 0$):

$$31) \Delta S(H, T) = \mu_0 \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH$$

Równanie to można przedstawić w postaci numerycznej jako:

$$32) \Delta S(\mu_0 H, T) = \mu_0 \sum_i \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_i$$

Do jego obliczenia wykorzystuje się eksperymentalnie uzyskane izotermy magnetyczne. Błąd, który popełniany jest w trakcie obliczenia ΔS dochodzić może do ok. 7.5% [24].

Efekt magnetokaloryczny wyrazić można także poprzez adiabatyczne zmiany temperatury w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego oraz temperatury za pomocą następującej relacji Maxwella:

$$33) \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_H$$

$$34) C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H$$

gdzie C_H to ciepło właściwe układu mierzone przy stałym polu magnetycznym. Wykorzystując wcześniej otrzymaną relację Maxwella oraz dokonując całkowania otrzyma się relację wiążącą $\Delta T_{ad} = \Delta T_{ad}(\mu_0 H, T)$ [23]:

$$35) \Delta T_{ad}(H, T) = -\mu_0 \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{T}{C(T, H)} \right)_H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH$$

Wartość efektu magnetokalorycznego wyznaczyć można za pomocą metod bezpośrednich oraz metod pośrednich.

Bezpośrednie metody pomiaru polegają na pomiarze temperatury układu magnetycznego przy zmianie zewnętrznego pola magnetycznego w warunkach adiabatycznych:

$$36) \Delta T_{ad}(T, \Delta H) = T_{H_F} - T_{H_0}$$

gdzie T_{H_0} to temperatura przy ustalonym zewnętrznym polu początkowym, a T_{H_F} to temperatura układu magnetycznego przy ustalonym zewnętrznym polu magnetycznym innym niż pole początkowe. Metody bezpośrednie mogą zostać przeprowadzone w dwóch trybach: kontaktowym lub bezkontaktowym. W trybie kontaktowym sensor pomiarowy temperatury znajduje się w bezpośrednim kontakcie z badaną próbką. W trybie bezkontaktowym sensor pomiarowy temperatury znajduje się w otoczeniu badanej próbki.

Przeprowadzenie bezpośrednich pomiarów efektu magnetokalorycznego wymaga nagłych zmian zewnętrznego pola magnetycznego. Pomiary tego rodzaju mogą odbywać się przy próbce unieruchomionej, przy zmianie zewnętrznego pola magnetycznego albo przy warunkach usunięcia próbki badanej z obszaru, w którym występuje pole zewnętrzne.

Zaletami tej metody jest prostota dokonywanych obliczeń. Istotnymi wadami tej metody są problemy z wyznaczeniem dokładnych wartości temperatury (jest to uzależnione od zastosowanego sensora oraz jego dokładności). Dokładność tej metody szacuje się na ok. 5-10% [26].

Metody pośrednie wyznaczania wartości efektu magnetokalorycznego polegają na znalezieniu wartości $\Delta S_M(H, T)$ oraz $\Delta T_{ad}(H, T)$ za pomocą relacji (30) oraz (34). W przypadku pierwszym do uzyskania zmian entropii magnetycznej w warunkach izotermicznych konieczne jest dokonanie pomiarów namagnesowania badanego materiału w funkcji przyłożonego pola magnetycznego $\mu_0 H$ i stałej temperatury T . Wyznaczyć je można za pomocą przybliżenia numerycznego relacji Maxwella (32). W niniejszej pracy doktorskiej wykorzystana zostanie ta metoda określania wartości efektu magnetokalorycznego.

Wartość efektu magnetokalorycznego wyznaczona z równania (35) daje bezpośrednią wartość zmian temperatury wokół badanej próbki. Otrzymanie wartości ΔT_{ad} jest jednak znacznie trudniejsze niż uzyskanie wartości ΔS z izoterm magnetycznych. W celach porównawczych oprócz samej wartości ΔS wprowadzono także dwie wielkości

charakteryzujące ilość energii transferowanej przez materiał magnetyczny w danym zakresie temperatur [7]. Parametry te to RC (Refrigerant Capacity) lub stosowany wymiennie RCP (Relative Cooling Power). Zdefiniowane są one w następujący sposób:

$$37) RC = \int_{T_{cold}}^{T_{hot}} \Delta S_M(\mu_0 H, T) dT$$

$$38) RCP = \Delta S_{MAX}(\mu_0 H, T) \delta T_{FWHM}$$

gdzie T_{cold} , T_{hot} oznaczają zakres temperatur, w których zachodzi transfer energii, podczas gdy $\delta T_{FWHM} = T_{hot} - T_{cold}$, $T_{hot} > T_{cold}$ [7]. Najczęściej obie wartości temperatur wybiera się w połowie wysokości zmian entropii magnetycznej po obu jej stronach, tj. powyżej oraz poniżej wartości $\frac{1}{2} \Delta S_{MAX}(\mu_0 H_C)$. W niniejszej rozprawie doktorskiej wartości temperatur będą zawsze wybierane w połowie wysokości maksymalnych zmian entropii magnetycznej.

W pracy [26] autorzy zasugerowali także, że krzywe entropii magnetycznej można przedstawić w postaci zredukowanej w okolicy T_C w funkcji znormalizowanej temperatury:

$$39) \frac{\Delta S}{\Delta S_{MAX}}(\theta)$$

gdzie

$$40) \theta = \begin{cases} -(T - T_C)/(T_{r1} - T_C), & T \leq T_C \\ (T - T_C)/(T_{r2} - T_C), & T > T_C \end{cases}$$

W relacji tej T_{r1} oraz T_{r2} oznaczają zakres temperatur, dla których dokonuje się skalowania i przeważnie wybierane są one jako temperatury, w których zachodzi $\frac{1}{2} \Delta S_{MAX}$. W przypadku związków, które wykazują magnetyczne przejście fazowe pierwszego rodzaju, krzywe uniwersalne dla każdej wartości zewnętrznego pola magnetycznego tworzą charakterystyczne „skrzydła”, podczas gdy dla magnetycznego przejścia fazowego drugiego rodzaju wszystkie krzywe zbiegają się do jednej krzywej uniwersalnej. W przypadku szerokiego zakresu temperatur rozbieżność krzywych uniwersalnych świadczyć może o nieporządku magnetycznym podsięci magnetycznych.

Dodatkowo, na podstawie zależności otrzymanych w o oparciu o model średniego pola, wykazać można, że zmiany entropii magnetycznej spełniać mogą następującą relację [22]:

$$41) \Delta S(T, \mu_0 H) = -\frac{1}{2} \frac{C_{CW} (\Delta \mu_0 H)^2}{(T - T_C)^2}$$

gdzie C_{CW} oznacza stałą Curie-Weissa, $\Delta \mu_0 H$ – zmiany pola magnetycznego, które występują w relacji (30), T_C – temperaturę przejścia magnetycznego. Związek ten łączy ze sobą wartość momentu efektywnego μ_{eff} wyrażonego przez relację (19) oraz zmiany entropii magnetycznej.

3.4. Własności magnetyczne wybranych związków RCo_2 .

Szereg własności magnetycznych w związkach RCo_2 uzależniony jest od magnetycznych i elektronowych własności ziemi rzadkiej wychodzącej do podsięci R fazy Lavesa. W przypadku układów RCo_2 w zależności od rodzaju ziemi rzadkiej następuje indukowanie momentu magnetycznego znajdującego się na kobaltie za pośrednictwem oddziaływań $4f - 3d$. Związki $ScCo_2$, $LuCo_2$ oraz YCo_2 są związkami niemagnetycznymi wykazującymi wzmocniony paramagnetyzm Pauliego. W przypadku układów R_LCo_2 , gdzie R_L oznacza lekką ziemię rzadką (od Pr do Sm) obserwuje się równoległą orientację momentów magnetycznych ziemi rzadkiej z momentami zorientowanymi na atomach Co . Moment magnetyczny przypadający wtedy na atom kobaltu wynosi w przybliżeniu $0.5\mu_B$ [2]. W związkach R_HCo_2 , gdzie R_H oznacza ciężką ziemię rzadką (od Gd do Tm), momenty magnetyczne zorientowane są do siebie antyrównolegle, a indukowany moment na atomach Co mieści się w granicy $0.8\mu_B - 1.0\mu_B$ [2]. Wartość efektu magnetokalorycznego w związkach RCo_2 silnie uzależniona jest od rodzaju przejścia fazowego oraz ziemi rzadkiej [27]. Niektóre dane zostały zebrane w tab. 4

Związek	$T_C[K]$	$\Theta[K]$	$\mu_{eff}[\mu_B]$	$\mu_S[\mu_B/fu]$	$\Delta S[J/molK]$	$\Delta S[J/kgK](\mu_0 H \text{ w } T)$	p. fazowe
$LaCo_2$	Paramagnetyzm ^[2]						
$PrCo_2$	$39.9^{[28]}, 40^{[28]}, 56^{[29]}$			$2.7, 2.9, 3.9, 3.2^{[28]}$	-	$10.7(5T)^{[31]}$	$SOPT^{[30]}$
$NdCo_2$	$105^{[31]}, 16^{[32]}, 98^{[33]}$			$3.45^{[31]}, 3.8^{[32]}$		$7.8(5T)^{[33]}$	$SOPT^{[33]}$
$SmCo_2$	$220^{[34]},$			$1.38^{[31]}$		$3.61(1.5T)^{[34]}$	$SOPT^{[34]}$
$GdCo_2$	$403^{[31]}$	$425^{[31]}$		$4.77^{[31]}$		$1.5(2T)^{[5]}$	$SOPT^{[5]}$
$TbCo_2$	$227^{[5]}$	$260^{[31]}$	$10.02^{[31]}$	$5.69^{[31]}$		$3.61(2T)^{[5]}$	$SOPT^{[5]}$
$DyCo_2$	$142^{[34]}, 146^{[31]}$	$180^{[31]}$	$11.30^{[31]}$	$6.93^{[31]}$		$6.0(1T)^{[34]}$	$FOPT^{[34]}$
$HoCo_2$	$81^{[35]}$	$120^{[31]}$		$7.67^{[31]}$		$23.0(5T)^{[35]}$	$FOPT^{[35]}$
$ErCo_2$	$36^{[36]}, 38.8^{[31]}$	$80^{[31]}$		$6.02^{[31]}$		$31.0(5T)^{[36]}$	$FOPT^{[36]}$
$TmCo_2$	$4^{[37]}, 6^{[38]}$		$7.57^{[37]}$	$3.23^{[31]}, 4.7^{[32]}$		$4.9(5T)^{[38]}$	$SOPT^{[36]}$
$LuCo_2$	Paramagnetyzm Pauliego ^[36]						
YCo_2							

Tab. 4. Podstawowe parametry magnetyczne charakteryzujące układy RCo_2 .

Duża wartość zmian entropii magnetycznej występuje przeważnie w niskich temperaturach dla związków $DyCo_2$, $ErCo_2$ oraz $HoCo_2$, w których zachodzi przejście fazowe

pierwszego rodzaju. W związkach tych wraz z modyfikacją chemiczną podsięci ziemi rzadkiej bądź metalu przejściowego zmieniają się własności magnetyczne.

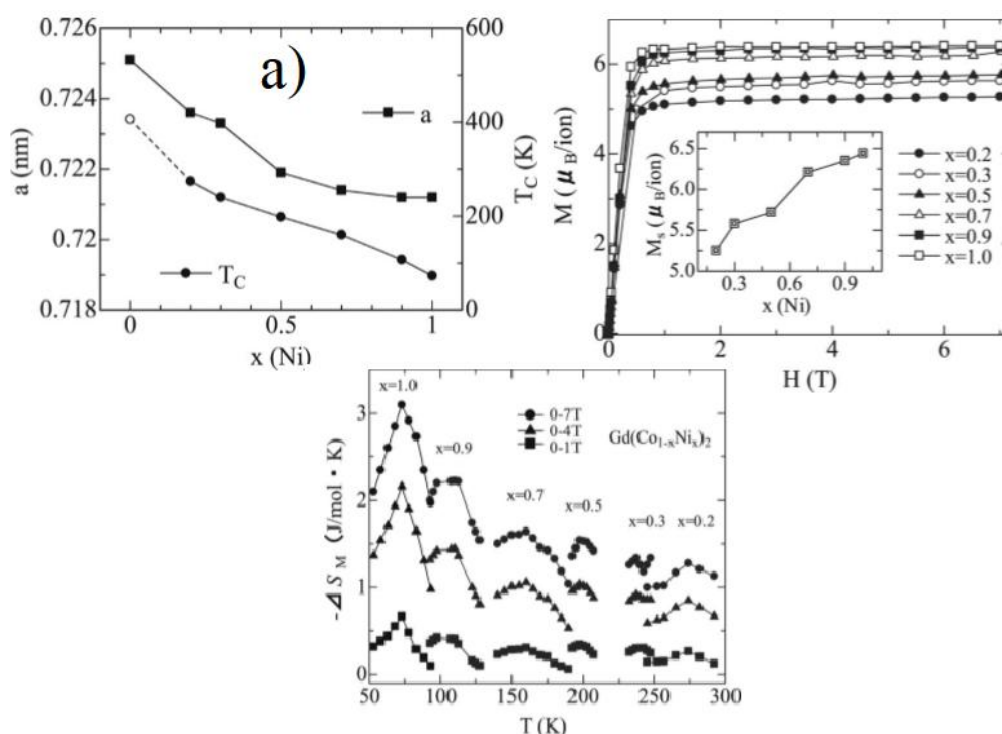
Modyfikacja chemiczna polegająca na zamianie atomów *Co* przez atomy *Ni* powinna prowadzić do stopniowej zmiany oddziaływań magnetycznych, tj. przejścia jednego roztworu stałego (*RCO₂*) w drugi (*RNi₂*). W większości układów *RNi₂* nikiel jest pierwiastkiem niemagnetycznym, co można wytłumaczyć tym, że pasmo *d* atomów niklu wypełnianie jest przez elektrony pochodzące od atomów ziemi rzadkich. Wypełnianie pasma powoduje wtedy zanik momentu magnetycznego atomów *Ni*. Wyjątek stanowi związek *GdNi₂*, w którym atomy niklu posiadają niewielki moment magnetyczny z przedziału $0.1 - 0.2\mu_B$, co zostało potwierdzone badaniami przeprowadzonymi przez Mizumakiego wraz z współpracownikami [39]. Badania przeprowadzone z wykorzystaniem techniki magnetycznego dichroizmu kołowego potwierdziły, że nikiel posiada moment magnetyczny. Wynik ten został zweryfikowany przez Yano, który wykorzystał model *MFT* dla dwóch podsięci *RT₂* [40] oraz metodę Comptonowską (MPC), gdzie dla *GdNi₂* moment magnetyczny niklu w temperaturze $T = 30K$ wyniósł $\mu_{Ni} = 0.24\mu_B \pm 0.11\mu_B$ [18]. Niektóre własności magnetyczne związków *RNi₂* zebrane zostały w tab. 5.

Związek	$T_C[K]$	$\Theta[K]$	$\mu_{eff}[\mu_B]$	$\mu_S[\mu_B]$	$\Delta S[J/molK]$	$\Delta S[J/kgK]$	<i>p.</i> fazowe
<i>LaNi₂</i>	Paramagnetyzm ^[41]						
<i>PrNi₂</i>	$8^{[42]}, 0.25^{[43]}$	$8^{[32]}, 4^{[42]}$	$3.57^{[32]}$	$0.57^{[42]}, 0.86^{[32]}$			
<i>NdNi₂</i>	$16^{[32]}, 20^{[42]}$	$10^{[32]}$	$3.74^{[32]}$	$1.80^{[32]}, 1.75^{[42]}$	$2.2(5T)^{[44]}$		<i>SOPT</i>
<i>SmNi₂</i>	$21^{[45]}$	$24^{[45]}$	$0.30^{[45]}$	$0.25^{[32]}$		$1.82(5T)^{[45]}$	<i>SOPT</i> ^[45]
<i>GdNi₂</i>	$75.4^{[46]}$	$80.3^{[46]}$	$7.8^{[46]}$	$6.81^{[46]}$	$3.3(7T)^{[47]}$		<i>SOPT</i> ^[46]
<i>TbNi₂</i>	$37.1^{[48]}$	$37.6^{[48]}$	$9.8^{[48]}$	$9.1^{[48]}$		$25(10T)^{[48]}$	<i>SOPT</i> ^[48]
<i>DyNi₂</i>	$21.2^{[49]}$	$25.7^{[49]}$	$10.5^{[49]}$	$8.75^{[49]}$		$34.0(10T)^{[49]}$	<i>FOPT</i> ^[49]
<i>HoNi₂</i>	$13.5^{[50]}$	$10.6^{[50]}$	$10.3^{[50]}$	$9.3^{[50]}$		$35.7(10T)^{[50]}$	<i>FOPT</i> ^[50]
<i>ErNi₂</i>	$6.5^{[50]}$	$5.5^{[50]}$	$9.8^{[50]}$	$7.9^{[50]}$		$29.1(10T)^{[50]}$	<i>FOPT</i> ^[50]
<i>TmNi₂</i>	$1.1^{[51]}$	$0^{[32]}$	$7.28^{[32]}$	$3.20^{[32]}$			
<i>LuNi₂</i>	Paramagnetyzm Pauliego ^[52,53]						
<i>YNi₂</i>							

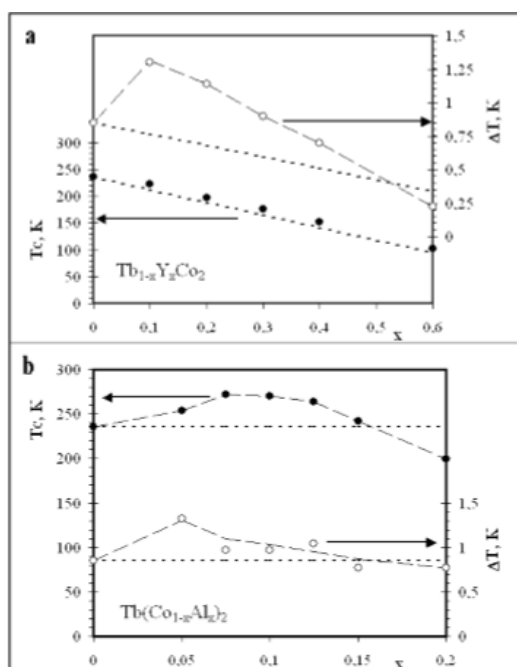
Tab. 5. Podstawowe parametry magnetyczne charakteryzujące układy *RNi₂*.

Jako przykład rozcieńczania podsięci *3d Co* przez *Ni* można podać szereg *Gd(Co_{1-x}Ni_x)₂* z pracy [47]. Na rys. 8. przedstawiono wpływ kolejnych podstawień na

wartości temperatury magnetycznego przejścia fazowego T_C , namagnesowania nasycenia M_s oraz wartość efektu magnetokalorycznego.



Rys. 8. Własności magnetyczne $Gd(Co_{1-x}Ni_x)_2$ [47].



Rys. 9. Wartości $T_C(x)$ dla różnych koncentracji Al dla $R(Co_{1-x}Al_x)_2$ [54].

Autorzy pracy [47] w przeciwieństwie do autorów pracy z tab. 4. [31] odnotowali, że wartości temperatury magnetycznego przejścia fazowego T_C maleją monotonicznie w przedziale $T_C = 400K$ ($GdCo_2$) – $T_C = 76K$ ($GdNi_2$), podczas gdy namagnesowania nasycenia otrzymane z krzywych magnetyzacji w wysokim polu magnetycznym wraz ze wzrostem stężenia Ni rosną do wartości $\mu_s(GdNi_2) = 6.5\mu_B$ różnej od tej zebranej w tab. 5. Autorzy sugerują tutaj antyferromagnetyczne sprzężenie atomów Ni z atomami Gd oraz to, że atomy Ni posiadają moment $\mu_{Ni} = 0.25\mu_B$ zgodny z ustaleniami [18].

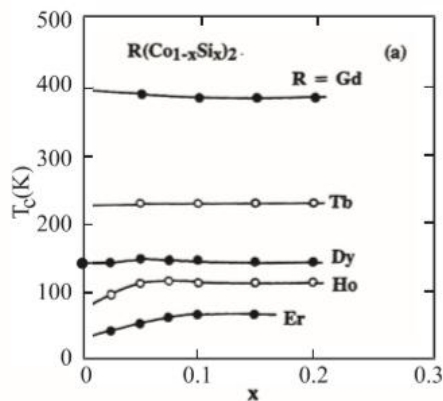
Podobne przechodzenie własności w drugie w podstawieniach atomów *Co/Ni* można zaobserwować w innych fazach Lavesa. Podstawianie innych pierwiastków niemagnetycznych, takich jak *Al* oraz *Si* w miejsce *Co* wpływa w zróżnicowany sposób na zachowanie magnetyczne tych związków (rys. 9. i rys. 10.) [54, 55].

Dla związków $R(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ niewielkie już podstawienie *Co/Al* powoduje zwiększenie się parametru komórki elementarnej, co powinno się przełożyć na osłabienie oddziaływań wymiennych (coraz słabsze przekrywanie się funkcji falowych). Mimo to wykazano, że dla tychże związków niewielkie podstawianie *Co/Al* powoduje początkowy wzrost wartości T_C , a po przekroczeniu pewnej wartości x jej obniżenie [54]. W pracy tej zbadano wpływ podstawień *Co/Al* dla $\text{Tb}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ (rys. 9.). W oparciu o model $s - d$ jej autorzy zasugerowali, że niewielkie podstawienie *Al* spowodować może ubytek elektronów d oraz przesunięcie poziomu Fermiego w kierunku niższych energii wiązania, co skutkuje wzrostem gęstości stanów na krawędzi Fermiego oraz wzrostem oddziaływań. W myśl relacji przedstawionej w tejże pracy na podstawie [54]:

$$42) T_C = x I_{fd}^2 (g_J - 1)^2 J(J + 1) \chi_d \frac{N_i \mu_B^2}{3k_B} + \frac{I_{ff} N_i (g_J - 1)^2 J(J + 1)}{3k_B} \mu_B^2$$

gdzie x to koncentracja ziemi rzadkiej, zaś I_{fd} oraz I_{ff} to stałe proporcjonalne do całek wymiany pomiędzy stanami $4f - 4f$ oraz $4f - 3d$. Gęstość stanów ukryta jest w $\chi_d = \mu_0 \mu_B^2 N(E_F)$, gdzie $N(E_F)$ to gęstość stanów na krawędzi Fermiego. Podobne niemonotoniczne zachowanie zaobserwowano dla wartości efektu magnetokalorycznego.

Nieco inna sytuacja przestawia się dla związków domieszkowanych *Si*, gdzie niewielkie podstawienia tego pierwiastka powodują słabe zmiany parametru komórki

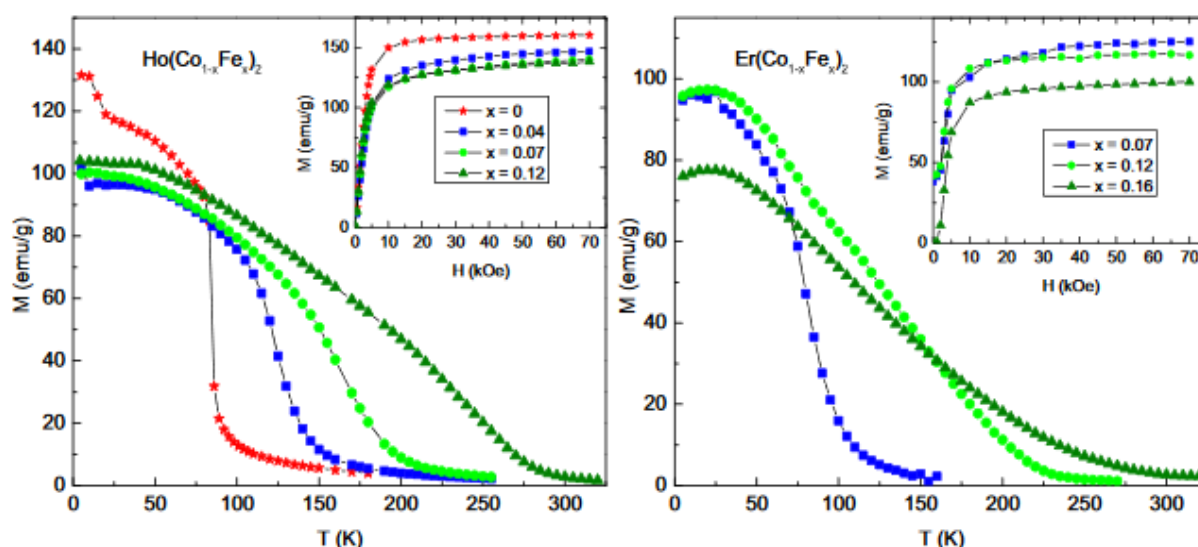


Rys. 10. Wartości $T_C(x)$ dla różnych koncentracji *Si* w $R(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ [55].

elementarnej. Zależności temperatur $T_C(x)$ w funkcji stężenia *Si* przedstawiono na rys. 10. Niewielkie podstawienie atomów *Co/Si* przeważnie nie powoduje znaczących zmian w wartościach $T_C(x)$. Powoduje jednak zmiany w przebiegach namagnesowania tych związków [8], polegające głównie na początkowym wzroście wartości namagnesowania nasycenia do pewnej maksymalnej wartości i późniejszym obniżaniu tejże wartości wraz

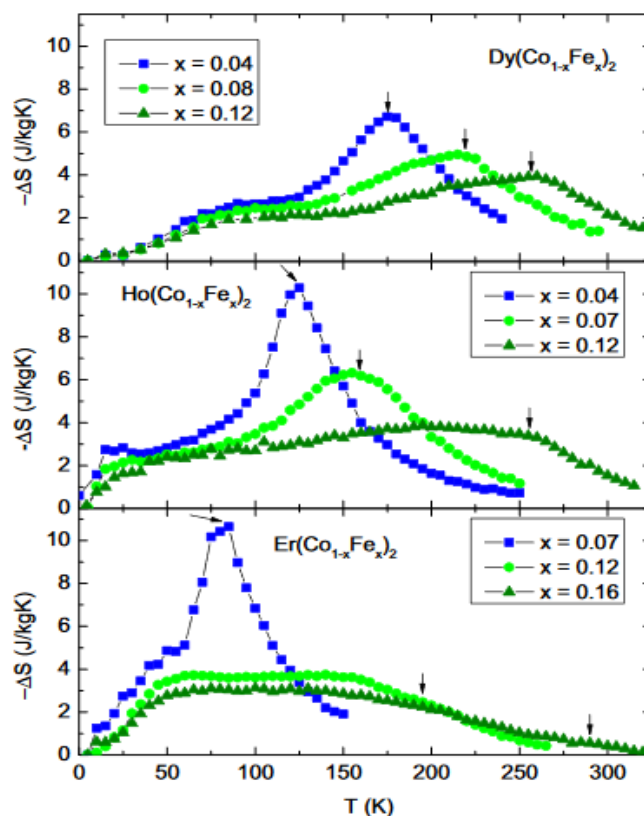
ze wzrostem koncentracji *Si*. Dla układów $R(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$, gdzie $R = \text{Ho}$ [55], Dy [56] lub Er [57] początkowy wzrost *Si* do $x = 0.05$ spowodował wzrost momentu efektywnego, natomiast dalsze podstawianie *Co/Si* jego obniżenie. W $\text{Gd}(\text{Co}_{1-x}\text{Si})_2$ sukcesywne zwiększanie stężenia *Si* spowodowało obniżenie się momentu efektywnego [58].

W pracach [59, 60] omówiono zamianę części atomów *Co* przez atomy *Fe* w układach $R(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$, gdzie $R = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$. Już niewielki wzrost koncentracji atomów *Fe* spowodował zwiększenie parametrów komórek elementarnych tych związków, a także znaczący wzrost wartości temperatur T_C . W przypadku związków $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ i $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ zwiększenie koncentracji *Fe* spowodowało obniżenie się wartości namagnesowania nasycenia oraz zmiany przebiegów magnetyzacji w funkcji temperatury (rys. 11.). Przełożyło się to na obniżenie wartości zmian entropii magnetycznej oraz poszerzenia okna temperaturowego δT_{FWHM} dla tych związków (rys. 12.).



Rys. 11. Przebiegi magnetyzacji w funkcji temperatury dla związków $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ i $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ oraz ich namagnesowania nasycenia [60].

Wzrost wartości δT_{FWHM} (poszerzanie okna temperaturowego) w tym przypadku autorzy wyjaśniają nieporządkiem związanym z podsiecią *3d*. Niewielki wzrost stężenia *Fe* spowodował także zmianę rodzaju przejścia fazowego z pierwszego rodzaju na przejście drugiego rodzaju.



Rys. 12. Wartość zmian entropii magnetycznej dla $R(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$, $R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ w funkcji temperatury T oraz koncentracji x [60].

W przypadku $\text{Gd}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ zwiększanie ilości Fe znacząco wpływa na wartość temperatur T_C przy jednoczesnym niemonotonicznym obniżaniu wartości efektu magnetokalorycznego. Ponadto niemonotonicznym zmianom uległy wartości δT_{FWHM} oraz parametry $RC[\text{J/kg}]$. Dane dla związków $\text{Gd}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ zebrano w tab. 6.

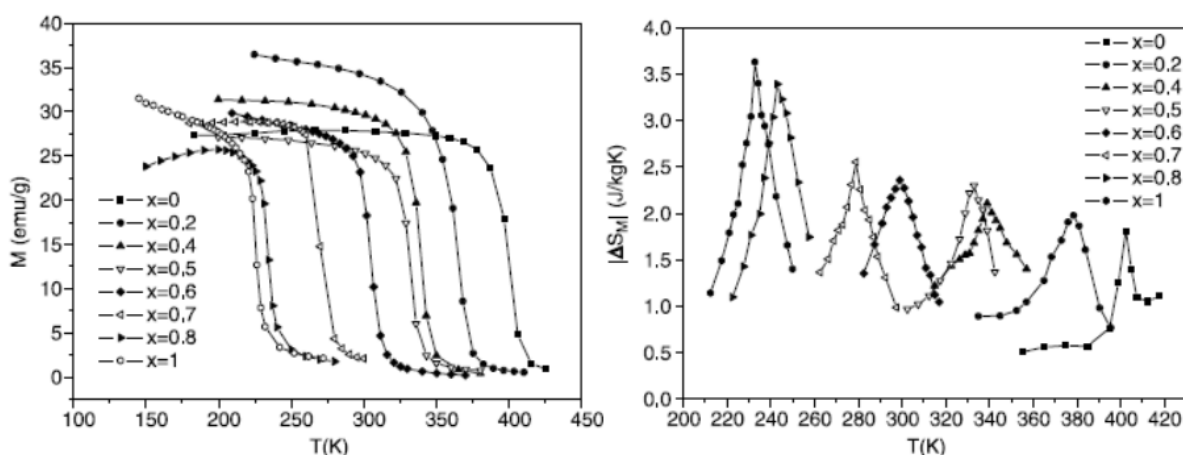
$\text{Gd}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$	$T_C[\text{K}]$	$RC[\text{J/kg}]$	$\delta T_{FWHM} (\text{K})$	$-\Delta S[\text{J/kgK}] (\mu_0 H = 1.5\text{T})$
$x = 0.00$	400	30	35	1.06
$x = 0.08$	490	23	35	0.78
$x = 0.12$	535	41	45	0.82
$x = 0.40$	710	18	30	0.72
$x = 0.60$	745	15	20	0.89

Tab. 6. Podstawowe parametry magnetyczne charakteryzujące układy $\text{Gd}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ [59].

Literatura przedstawiona powyżej nie wyczerpuje tematu związków RT_2 i stanowi jedynie mały wycinek dostępnych danych.

W naukowej literaturze światowej coraz więcej uwagi poświęca się związkom $R_{1-x}R'_x\text{Co}_2$. Okazuje się, że zmieniając kompozycję chemiczną badanych układów podstawowych poprzez zastąpienie jednej ziemi rzadkiej drugą lub dokonując podstawień

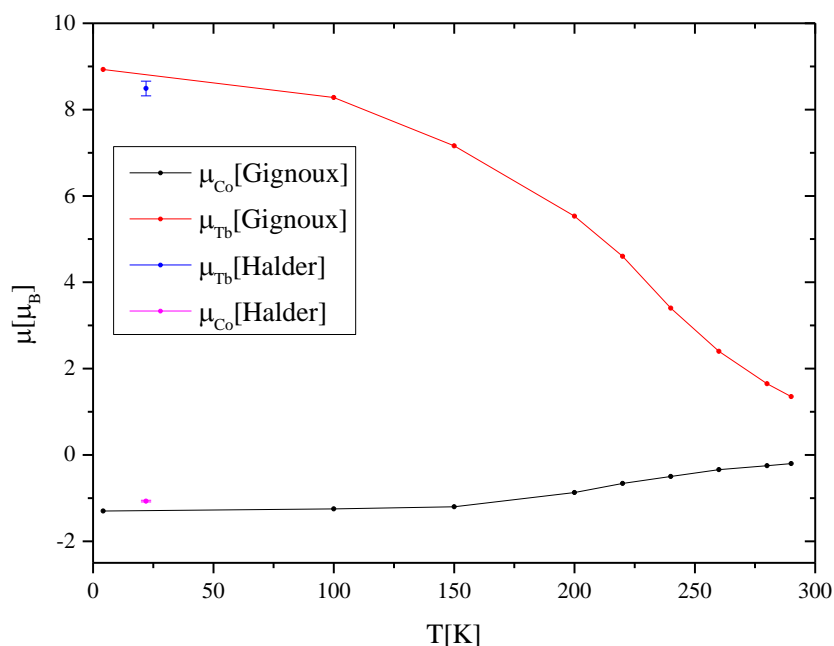
w obu podsieciach tworząc związki $R_{1-y}R'_y(Co_{1-x}A_x)_2$ można sterować wybranymi parametrami magnetycznymi w pożądanym kierunku bądź też nie. W układzie tym poprzez zmianę stechiometrii ziemi rzadkiej autorzy przechodzą od własności jednego roztworu stałego ($GdCo_2$) do drugiego ($TbCo_2$). Na szczególną uwagę zasługuje związek $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Co_2$, gdyż jego temperatura przejścia fazowego znajduje się w okolicy temperatury pokojowej ($T_C = 300K$). Wpływ zmian koncentracji Gd/Tb na przebiegi magnetyzacji oraz wartości zmian entropii magnetycznej w okolicy T_C dla związków z szeregu $Gd_{1-x}Tb_xCo_2$ przedstawiono na rys. 13.



Rys. 13. Wpływ podstawiania Gd/Tb na własności magnetyczne $Gd_{1-x}Tb_xCo_2$ [5].

Wszystkie związki z szeregu $Gd_{1-x}Tb_xCo_2$ wykazują magnetyczne przejście fazowe drugiego rodzaju. Szereg ten stanowi jeden z wielu przykładów szeregów $R_{1-x}R'_xCo_2$. Przykładami takich układów są $Ho_{1-x}Er_xCo_2$ [61] oraz $Dy_{1-x}Gd_x(Co_{1-x}Ni_x)_2$ [62], w których badany jest wpływ modyfikacji chemicznej na podstawowe właściwości magnetyczne, zwłaszcza efekt magnetokaloryczny [7].

Z powodu swych własności magnetycznych związek $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Co_2$ wybrany został jako związek wyjściowy do dalszych badań. Jest on kompozycją związków $GdCo_2$ oraz $TbCo_2$. $TbCo_2$ oraz $Tb(Co_{1-x}Fe_x)_2$ zbadane zostały w pracach [63, 64] z wykorzystaniem techniki dyfrakcji neutronów. W pracy [63] przeprowadzone obliczenia wykazały, że moment magnetyczny atomów terbu zbliżony jest do wartości teoretycznej dla czystego pierwiastka, tj. $\mu_{Tb} = 9\mu_B$, podczas gdy atomy Co posiadają moment nieco większy niż $1\mu_B$ tzn. $\mu_S(Co) = 1.30\mu_B$. W pracy [64] w $T = 22K$ moment magnetyczny atomów Tb równy jest $\mu_{Tb} = 8.49\mu_B \pm 0.17\mu_B$, gdy atomy Co posiadają moment $\mu_S(Co) = 1.07\mu_B \pm 0.02\mu_B$. Wyniki te różnią się nieco od siebie. Na podstawie obu prac sporządzono rys. 14.



Rys. 14. Namagnesowanie pierwiastków *Tb* oraz *Co* w *TbCo₂* na podstawie prac [63, 64, 65].

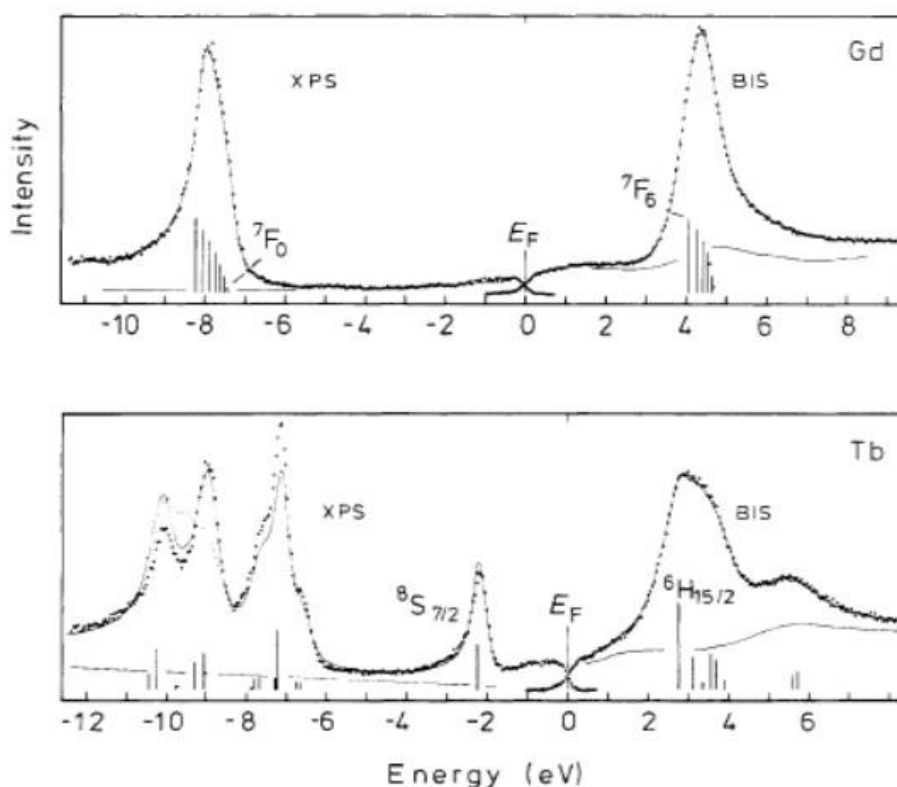
Natomiast w pracy [65] Moon wykazał, że momenty magnetyczne *Tb* i *Co* wynoszą odpowiednio $\mu_{Tb} = 8.8\mu_B \pm 0.2\mu_B$ i $\mu_S(Co) = 1.0\mu_B \pm 0.2\mu_B$ w temperaturze $T = 28K$. We wszystkich tych pracach momenty magnetyczne *Co* skierowane są antyrównolegle do momentu atomów *Tb*.

Brak jest danych literaturowych na temat badań neutronowych dla *GdCo₂*. Badania magnetyczne wykazują jednak [32], że dla tego związku $\mu_{Gd} = 7.0\mu_B$, natomiast $\mu_S(Co) = 1.0\mu_B$. Wyniki te świadczyć mogą o tym, że własności magnetyczne atomów *Co* w układach *RCO₂* ściśle zależą od najbliższego otoczenia atomów *Co*.

3.5. Struktura elektronowa związków RT_2 .

Struktura elektronowa związków RT_2 oraz wszystkich układów międzymetalicznych, w skład których wchodzi metale ziem rzadkich oraz metale przejściowe z grupy $3d$ bądź metale bloku p znacząco wpływa na ich własności magnetyczne oraz oporowe. W ramach modelu $s - d$, który został przedstawiony w poprzednim podrozdziale, struktura elektronowa tych związków ukryta jest w parametrach b_i oraz c_i . Wydaje się więc zasadne, aby w tym miejscu przedstawić strukturę elektronową czystych pierwiastków wchodzących w skład badanych układów.

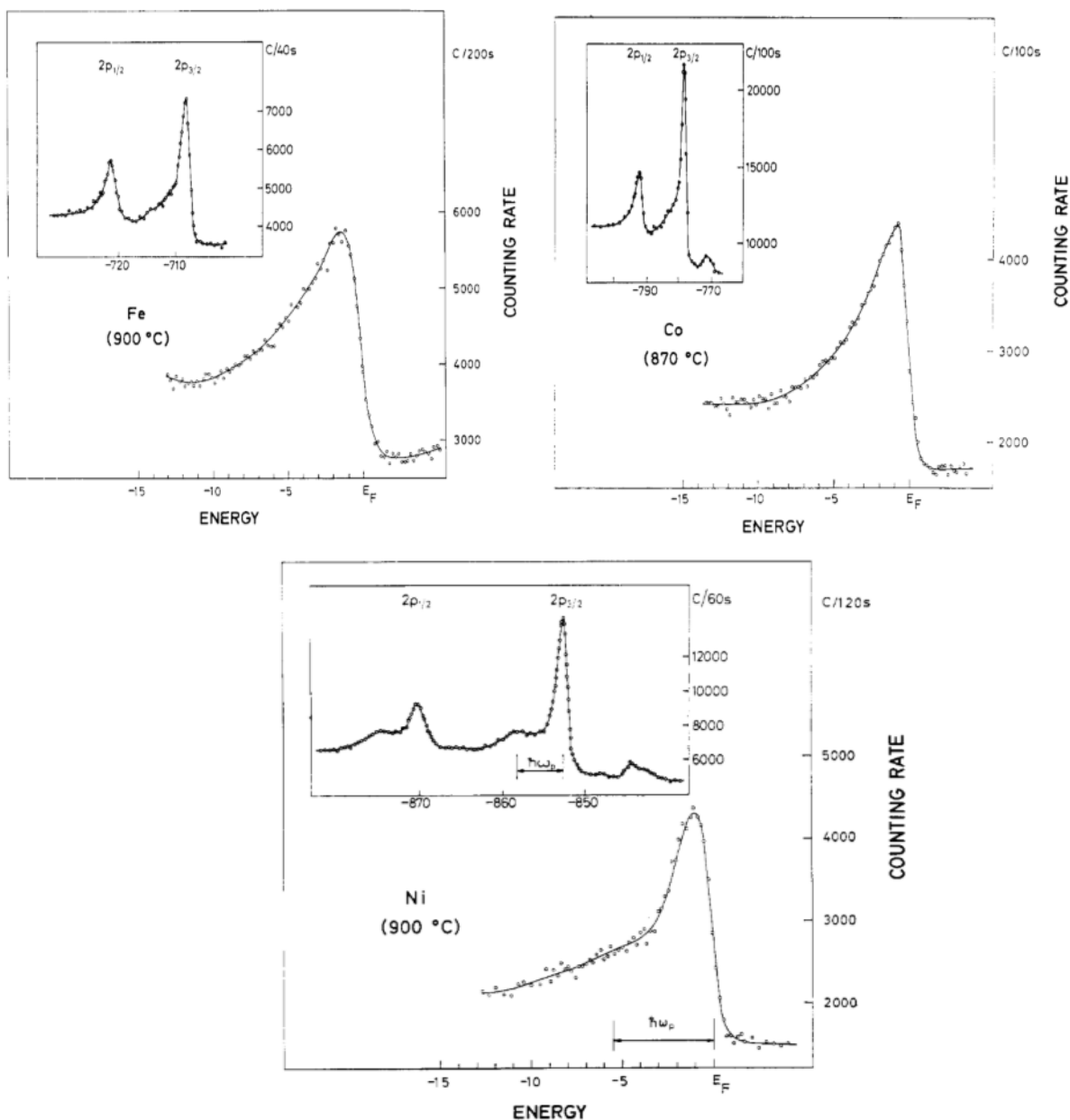
Strukturę elektronową czystych pierwiastków, tj. gadolinu, terbu, kobaltu, niklu, glinu zbadano eksperymentalnie z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich w pracach [66, 67]. Eksperyment dla R od Pr do Ho przeprowadzony został w warunkach wysokiej próżni $P = 10^{-11} Tr$ z wykorzystaniem promieniowania $Al K\alpha$ ($\hbar\omega = 1486.6 eV$) z rozdzielczością $dE = 0.25 eV$. Na rys. 15. zaczerpniętym z pracy [66] przedstawiono widma pasma walencyjnego dla gadolinu oraz terbu.



Rys.15. Widma pasm walencyjnych czystych pierwiastków Gd oraz Tb otrzymanych techniką XPS oraz BIS [66].

Stan $4f$ Gd (7F_0) manifestuje się jednym pikiem, którego maksimum wypada w okolicy energii $-8eV$, podczas gdy w okolicy poziomu Fermiego (od ok. $-4eV$ poniżej E_F) nie obserwuje się wzrostu intensywności. Całkowicie odmienna sytuacja zachodzi dla czystego terbu, gdzie w zakresie energii od $-12eV$ do $-6eV$ zaobserwowano trzy widoczne maksima w okolicach $-7.3eV$, $-9.0eV$ oraz $-10.2eV$. Dodatkowo w okolicy poziomu Fermiego ($-2.20eV$) zaobserwowano linię fotoemisijną związaną ze stanem $^8S_{7/2}$. Zamieszczone wyniki pokazują złożoną strukturę terbu.

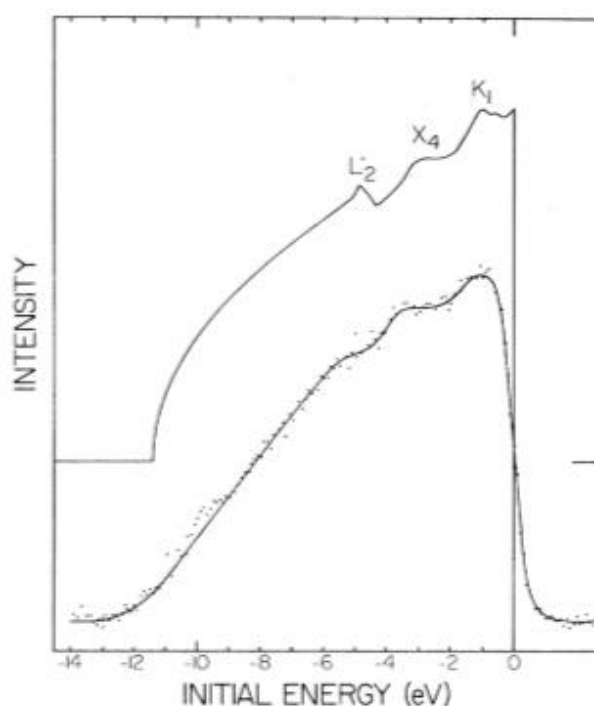
Na rys. 16. przedstawiono pasma walencyjne przy poziomie Fermiego dla Fe , Co oraz Ni [67].



Rys. 16. Struktura elektronowa czystych pierwiastków Co , Fe , Ni w okolicy poziomu Fermiego [67].

Bauer wraz ze współpracownikami wykazał eksperymentalnie, że pasmo walencyjne atomów *Co* zdominowane jest przez stany *3d*. W okolicy 0.8eV poniżej poziomu Fermiego występuje pojedynczy pik o dużej intensywności oraz szerokości połówkowej ok. 2.0eV . Podobnie dla atomów *Fe* oraz *Ni*. W przypadku *Fe* badanie metodą XPS wykazało obecność jednego pik o dużej intensywności w okolicy -1.5eV poniżej poziomu Fermiego, podczas gdy w przypadku *Ni* stany *3d* lokują się w okolicy -1.0eV poniżej poziomu Fermiego, dając jeden pik o szerokości połówkowej ok. 2.7eV .

Pasmo walencyjne czystego *Al* została zbadana w pracy [68] i przedstawiona na rys. 17. Stany te posiadają niską intensywność oraz są stosunkowo rozwlekłe [68].

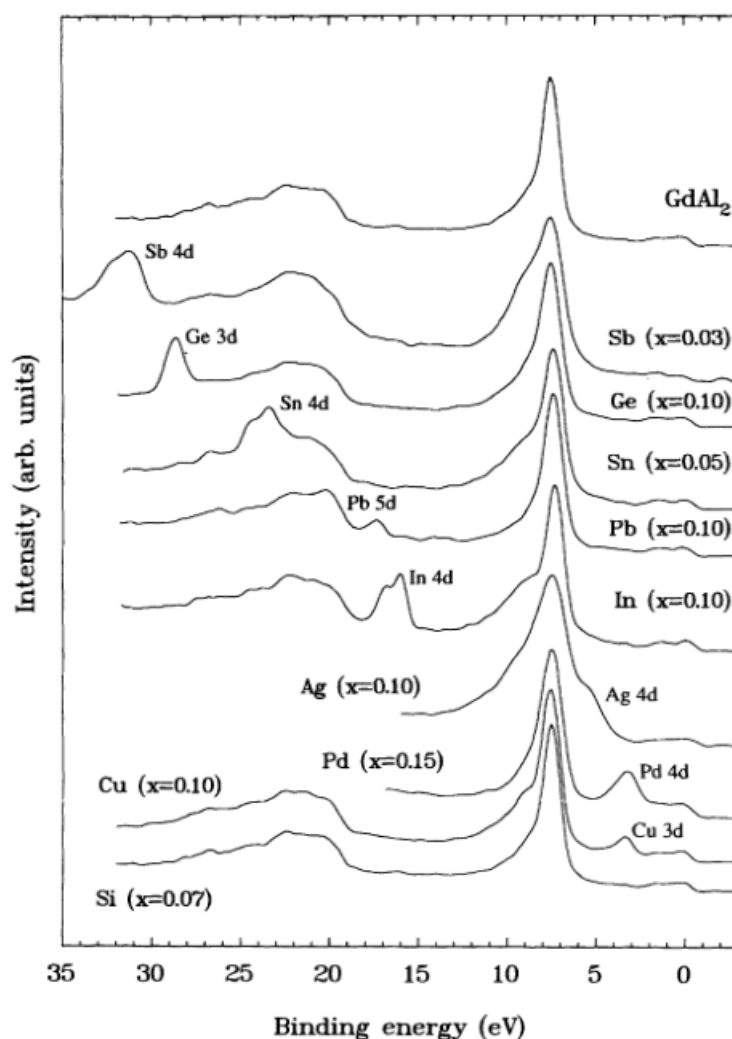


Rys. 17. Struktura elektronowa czystego *Al* w okolicy poziomu Fermiego [68].

Do tej pory niewiele pojawiło się prac eksperymentalnych z tego zakresu, zwłaszcza dla układów RT_2 bądź RP_2 , podczas gdy systematycznie obserwuje się zwiększanie ilości prac teoretycznych bazujących na obliczeniach struktury elektronowej [69, 70].

Jednymi z układów RT_2 , dla których doświadczalnie zbadano strukturę elektronową, a także inne własności fizyczne są $Gd(Co_{1-x}Me_x)_2$, $Me = Ga, Ge, Si$ [71], $Gd(Al_{1-x}Co_x)_2$ [72], $Gd(Al_{1-x}M)_2$, $M = Sb, Sn, Ge, Pd, Ag, Cu, In$ [73].

Na rys. 18. przedstawiono wpływ różnych niskoilościowych domieszek na pasmo walencyjne wyznaczone za pomocą metody XPS.



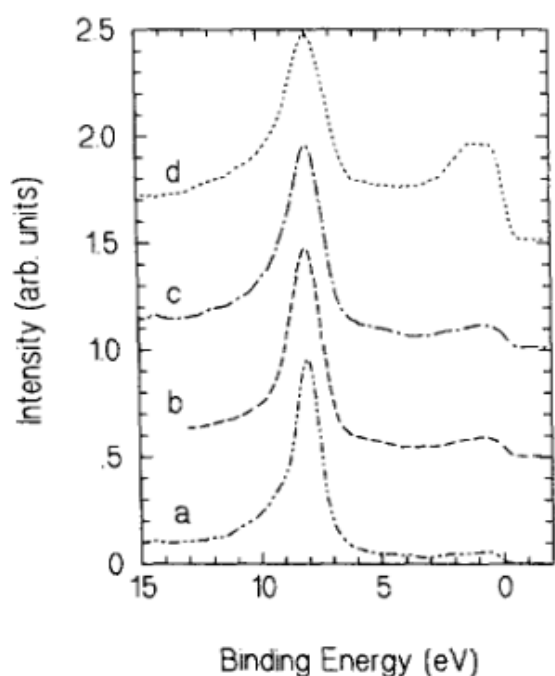
Rys. 18. Wpływ domieszkowania na kształt pasma walencyjnego w $Gd(Al_{1-x}M_x)_2$, gdzie $M = Sb, Ge, Sn, Pd, In, Ag, Cu, Si$ [73].

W układzie $Gd(Al_{1-x}M)_2$, gdzie $M = Sb, Sn, Ge, Pd, Ag, Cu, In, Si$ [73] domieszkowanie podsieci 3d przez Sb, Sn, Pb, In wpłynęło na własności elektronowe w zakresie pasma walencyjnego. Modyfikacja stanów zachodzi od strony wyższej energii wiązania powyżej stanów $Gd 4f$ poprzez stany 4d oraz 5d wymienionych pierwiastków. Nieco inna sytuacja zachodzi dla pierwiastków Cu, Si, Ag , których stany 4d oraz 3d (patrz rys. 18.) modyfikują kształt pasma walencyjnego od strony mniejszej energii wiązania poniżej stanów 4f Gd . Wpływ modyfikacji chemicznej podsieci 3d w powyższej pracy na własności magnetyczne został zbadany eksperymentalnie na podstawie pomiarów przeprowadzonych na wadze magnetycznej Faradaya. W ramach pracy autorzy przeprowadzili także obliczenia teoretyczne. Wyniki zebrane zostały w tab. 7.

<i>M</i>	<i>A</i> [°]	$\mu_{\text{eff}}[\mu_B]$ [obliczony]	$\mu_{\text{eff}}[\mu_B]$ [eksperyment]
<i>Si</i>		8.02	
<i>Cu</i>	7.8237	8.24	8.24
<i>Pd</i>	7.8153	8.18	8.10
<i>Ag</i>	7.8944	8.27	8.22
<i>In</i>		8.05	7.83
<i>Sn</i>		8.03	
<i>Sb</i>		8.02	

Tab. 7. Wpływ modyfikacji chemicznej na własności magnetyczne $Gd(Al_{0.75}M_{0.25})_2$ [73].

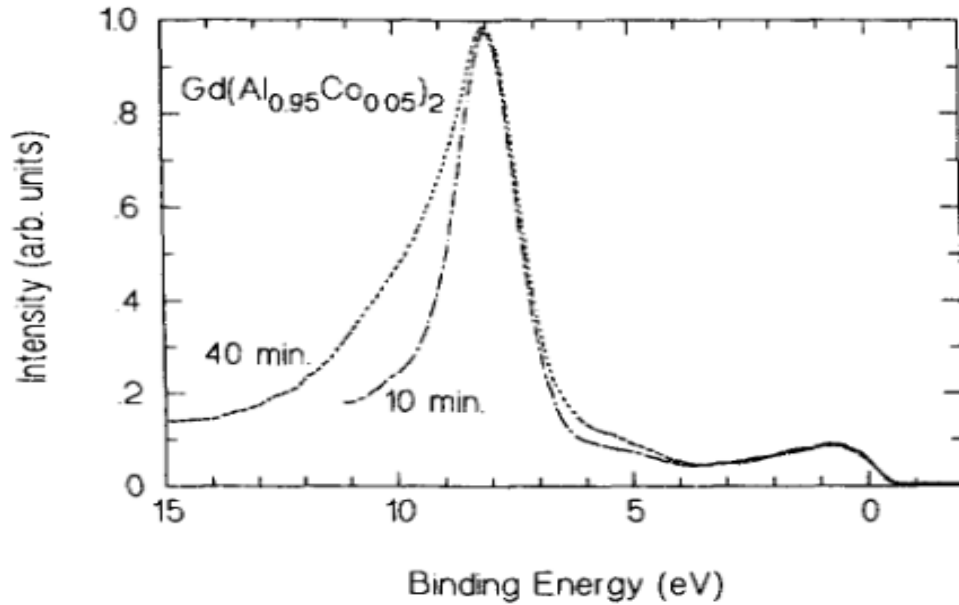
Niewielkie ilości domieszek niemagnetycznych powodują fluktuacje efektywnego momentu magnetycznego przypadającego na formułę.



Rys. 19. Struktura elektronowa w pobliżu poziomu Fermiego dla związków: a) $GdAl_2$ b) $Gd(Al_{0.95}Co_{0.05})_2$ c) $Gd(Al_{0.90}Co_{0.10})_2$ d) $GdCo_2$ [72].

W pracy [72] $Gd(Al_{1-x}Co_x)_2$ zbadano wpływ domieszkowania na strukturę elektronową $GdAl_2$, gdzie w podsić *p* wprowadzano atomy *Co* 3*d*. Struktura elektronowa $Gd(Al_{1-x}Co_x)_2$ przedstawiono na rys. 19. Wzrost stężenia atomów *Co* spowodował wzrost intensywności stanów w okolicy poziomu Fermiego, co związane jest ze zwiększeniem się udziału stanów 3*d* *Co*. W pracy tej pokazano także, jak na kształt widma w zakresie pasma walencyjnego wpływa czas pomiaru, co przedstawia rys. 20. Otrzymany rezultat związany jest z utlenianiem powierzchni badanego materiału. Charakterystyczne

jest tutaj poszerzenie linii 4*f* *Gd* od strony wyższej energii wiązania. Fakt ten jest dosyć istotny przy planowaniu i przeprowadzaniu eksperymentu XPS, gdyż zbyt długi czas pomiaru spowodować może zmiany kształtu badanego pasma na skutek obecności stanów tlenowych.



Rys. 20. Wpływ czasu pomiaru na kształt pasma $Gd(Al_{0.95}Co_{0.05})_2$ w okolicy poziomu Fermiego [72].

Ważnym aspektem badań XPS jest to, że struktura elektronowa na krawędzi Fermiego oraz w jej pobliżu przekłada się na własności magnetyczne. Z punktu widzenia pomiarów namagnesowania ważnym oraz ciekawym jest fakt, że za pomocą widma stanów $3s$ Co , Fe oraz Ni można wyznaczyć orientacyjny moment magnetyczny znajdujący się na tych atomach [74]. W pierwiastkach $3d$ oraz pokrewnych moment magnetyczny związany jest ze spinową liczbą kwantową. Za pomocą stosunku intensywności linii rozszczepionych można wyznaczyć kwantową liczbę spinową S , a na jej podstawie moment magnetyczny tych pierwiastków. Stosunek intensywności rozszczepionej linii $3s$ w postaci linii głównej I_1 oraz linii satelitarnej I_2 związany jest z kwantową liczbą spinową S poprzez relację:

$$43) \frac{I_1}{I_2} = \frac{S+1}{S}$$

Na podstawie powyżej wzoru otrzymuje się wartość S , za pomocą której wyznacza się moment magnetyczny znajdujący się na danym atomie z wykorzystaniem równania:

$$44) \mu_S = \mu_B \sqrt{S(S+1)}$$

3.6. Opór elektryczny związków RT_2 .

Zjawisko przewodnictwa elektrycznego występujące w metalach spowodowane jest uporządkowanym ruchem nośników ładunków elektrycznych. W klasycznej teorii przewodnictwa nośnikami ładunku elektrycznego są elektrony swobodne tworzące tzw. gas elektronów swobodnych mogący przemieszczać się w obrębie ciała stałego. W przypadku tzw. idealnego ciała stałego transport elektronów w polu elektrycznym powinien przebiegać bardzo łatwo, gdyż w takim idealnym ciele oprócz oddziaływania elektronów z idealną strukturą krystaliczną nie ma żadnych czynników mogących zakłócać swobodny ruch elektronów. Mówi się wtedy, że doskonały kryształ powinien mieć mały tzw. opór elektryczny.

W ciałach rzeczywistych istnieje szereg czynników zaburzających swobodny ruch elektronów, które wnoszą swój wkład do oporności całkowitej rozważanego układu:

- 1) Jeden z wkładów do oporności materiału wnoszą defekty sieciowe, takie jak wakanse atomowe w sieci krystalicznej, inkluzje dodatkowych domieszkowanych atomów w pozycjach międzywęzłowych, przesunięcia płaszczyzn sieciowych kryształu. Opór związany z nimi nazywany jest najczęściej oporem reszkowym ρ_0 , a uzależniony jest on głównie od struktury wewnętrznej rozpatrywanego materiału. Jest on niezależny od temperatury (temperaturach, poniżej $T = 900K$, gdyż wyższe temperatury mogą wpływać na jego modyfikację [75]).
- 2) Poruszające się elektrony oddziałują z drgającymi jonami (drgania te są skwantowane). Oddziaływanie tego typu nosi nazwę oddziaływania elektron – fonon. Wkład do oporu pochodzący od tego oddziaływania nazywany rozpraszaniem elektronów na fononach sieci krystalicznej. Silnie zależy on od temperatury, gdyż wraz ze jej obserwuje się zwiększanie amplitudy drgań sieci krystalicznej. Rozpraszanie elektronów oddziałujących ze skwantowanymi drganiami sieci krystalicznej wyraża się przez równanie Blocha-Grüneisena [75]:

$$45) \varrho_{ph}(T) = R \left(\frac{T}{\theta_R} \right)^5 \int_0^{\theta_R/T} \frac{x^5 dx}{(1 - e^{-x})(e^x - 1)}$$

gdzie R to stała, a θ_R to temperatura Debya dla fononów otrzymana z pomiarów rezystywności. Równanie to w niskich temperaturach uprościć można do wyrażenia:

$$46) \varrho_{ph}(T) = \alpha T^5$$

- 3) Za przenoszenie ładunku w metalu odpowiedzialne są głównie elektrony s . Po zderzeniu z fononami sieci krystalicznej rozpraszane one być mogą w pasmo s lub d . Prawdopodobieństwo rozpraszania proporcjonalne jest do gęstości stanów elektronowych. W przypadku układów $R - T$ rozpraszanie $s - d$ dominuje nad rozpraszaniem typu $s - s$. Wkład do oporu pochodzący od tego rozpraszania można wyrazić dla niskich temperatur poprzez równanie [76] :

$$47) \varrho_{s-d}(T) = -\beta T^3$$

Wkład ten w wysokich temperaturach powyżej temperatury Debya $T > \theta_R$ proporcjonalny jest do $B_T T$, gdzie B_T to stała.

- 4) Poruszające się elektrony przez kryształ mogą oddziaływać między sobą poprzez oddziaływanie kulombowskie. Mechanizm rozpraszania tego typu nazywany jest rozpraszaniem elektron – elektron i proporcjonalny jest od T^2 dla układów magnetycznych [77]. Wyrazić go można poprzez zależność:

$$48) \rho_{e-e} = \omega T^2$$

gdzie współczynnik proporcjonalności wyrazić można poprzez:

$$49) \omega = \frac{e^2}{h} m^* N(E_F) k_B$$

gdzie h to stała Plancka, m^* — masa efektywna nośników, $N(E_F)$ — gęstość stanów na krawędzi Fermiego.

Opór elektryczny można scharakteryzować tzw. regułą Matthiessena [75], według której oporność właściwa ciała w funkcji temperatury $\rho = \rho(T)$ jest addytywna i składa się z różnego rodzaju członów, z których każdy odpowiedzialny jest za różne mechanizmy rozpraszania nośników prądu elektrycznego. Najprostszą formułą opisującą opór właściwy ciała jest:

$$50) \rho(T) = \rho_0 + \rho_{ph}(T)$$

Uwzględniając przyczynki pochodzące od różnych mechanizmów rozpraszania powyższą regułę można napisać w postaci:

$$51) \rho(T) = \rho_0 + \rho_{ph}(T) + \rho_{s-d}(T) + \rho_{e-e}(T) = \rho_0 + \alpha T^5 - \beta T^3 + \omega T^2$$

W układach magnetycznych występuje dodatkowy czynnik rozpraszający tj. opór magnetyczny związany z rozpraszaniem elektronów na nieuporządkowanych spinach (tzw. opór spinowy ρ_{spd}) oraz opór związany z fluktuacjami spinowymi ρ_{SF} , który jest funkcją temperatury $\rho_{SF} = \rho_{SF}(T)$. Wielkość oporu magnetycznego w zakresie paramagnetycznym jest zbliżona co do wartości do oporu spinowego. Dekker wykazał, że opór spinowy powyżej temperatury uporządkowania magnetycznego jest stały i proporcjonalny do czynnika De Gennsa [78]:

$$52) \rho_{spd} = \frac{3\pi m^*}{8\hbar\epsilon_F\Omega} G^2 (g-1)^2 J(J+1)$$

gdzie:

$$53) G = \frac{9\pi Z J_{sf}^2}{2\Omega\epsilon_F} F(2\vec{k}_F\vec{R})$$

W powyższych równaniach Ω oznacza objętość atomową, m^* – masę efektywną elektronów, \hbar – stałą Diraca, g – czynnik Landego, J – kwantową liczbę J (całkowity orbitalny moment pędu), Z – ilość elektronów przewodnictwa, $F(x)$ – funkcję Rudermana-Kittela, \vec{k}_F – wektor falowy, J_{sf}^2 – całkę wymiany, natomiast \vec{R} – odległość między elektronami.

4. Techniki pomiarowe.

4.1. Badanie struktury krystalicznej – dyfrakcja rentgenowska (XRD).

Badania struktury krystalicznej przeprowadzono za pomocą kołowego dyfraktometru proszkowego Empyreana firmy PANalytical, a wszystkich pomiarów dokonano w temperaturze pokojowej. Typowy dyfraktometr kołowy składa się z lampy rentgenowskiej emitującej promieniowanie rentgenowskie, koła goniometru, detektora promieniowania rentgenowskiego oraz miejsca na kuwetę pomiarową zawierającą próbkę w postaci proszku, którą można ustawić pod żądanym kątem do monochromatycznej wiązki promieniowania rentgenowskiego poprzez obrót wokół osi. Obrót próbki o kąt θ powoduje obrót ramienia z detektorem o kąt 2θ . Dyfrakcja promieni rentgenowskich zachodzi tylko dla pewnych kątów padania, określonych przez prawo Bragga [54]: $\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$, a próbka w postaci polikrystalicznego proszku (próbka składa się z małych kryształów rzędów mikrometrów, ustawionych względem siebie w losowy sposób) gwarantuje, że zawsze znajdzie się pewna grupa kryształów, dla których prawo Bragga zachodzi. Spełnienie prawa Bragga przy zadanej długości fali dla określonych odległości międzypłaszczyznowych d_{hkl} przekłada się na to, że odbicia wiązki padającej są selektywne, zależą od geometrii układu i zachodzą dla ściśle określonej wartości kąta 2θ . W tym wypadku w wyniku pomiaru nie otrzymuje się widma pomiarowego, lecz dyfraktogram pomiarowy z dobrze określonymi liniami dyfrakcyjnymi, których położenie zależne jest od danej struktury krystalicznej. Dyfraktometr proszkowy Empyrean firmy PANalytical wykorzystany do pomiarów struktury krystalicznej w niniejszej pracy doktorskiej wyposażony jest w miedziową lampę rentgenowską oraz układ filtrów gwarantujący powstanie monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego K_{α} . Geometria urządzenia pozwala na pomiar w zakresie kątów $15^{\circ} - 140^{\circ}$. Pomiaru steruje komputer wyposażony w oprogramowanie dostarczone przez producenta.

Uzyskany dyfraktogram w postaci zmian intensywności w funkcji kąta 2θ poddawany jest dalszej analizie, na podstawie której określa się strukturę krystaliczną badanych materiałów. W tym celu wykorzystuje się metodę udokładniania Rietvela [79], która bazuje na obliczaniu stosunku sumy natężeń pochodzących od sąsiadujących ze sobą refleksów oraz tła w pewnym punkcie i oraz na metodzie najmniejszych kwadratów, w której wykorzystuje się minimalizację funkcjonalu:

$$55) R = \sum_i w_i (y_{0i} - y_i)^2$$

Minimalizacja ta dokonywana jest poprzez zmianę parametrów dopasowania, takich jak położenie i rodzaj poszczególnych atomów, czynniki temperaturowe oraz czynniki anizotropii. Miarą rozbieżności dopasowania jest funkcja określana jako parametr dopasowania lub parametr rozbieżności (parametr Bragga):

$$56) R_b = 100 \frac{\sum_i |y_{0i} - y_i|}{\sum_i y_{0i}}$$

W powyższych relacjach parametr w_i oznacza wagę, którą przypisuje się obserwacji bazowej w punkcie y_{0i} . Parametr y_i oznacza funkcję dopasowania wyrażoną przez równanie:

$$57) y_i = \sum_{\Phi} S_{\Phi} \sum_h L_{\Phi,h} |F_{\Phi,h}|^2 \Omega(T_i - T_h) A_{\Phi,h} T_{\Phi,h} P_{\Phi,h} + y_{bi}$$

gdzie poszczególne parametry w równaniu oznaczają: S_{Φ} – czynnik skali (zależny od maksymalnej intensywności), $L_{\Phi,h}$ – czynnik kształtu, na który składa się funkcja Lorentza, funkcja polaryzacji oraz multipletowość, $F_{\Phi,h}$ – czynnik struktury, $A_{\Phi,h}$ – funkcję asymetrii linii, $T_{\Phi,h}$ – funkcję określającą efekty absorpcyjne, $P_{\Phi,h}$ – parametr określający preferowaną orientację próbki, Ω – funkcję profilu uwzględniającą geometrię instrumentu, poszerzenie związane z urządzeniem oraz parametry dotyczące próbki, y_b – natężenie tła. We wzorze tym czynnik struktury określa się poprzez równanie:

$$58) F_h = \sum_s n_s f_{hs} \sum_j T_{js} \exp[2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_s + t_j]$$

gdzie:

$$59) T_{js} = \exp[-B_j \sin^2(\theta/\lambda)], \quad 60) \vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \quad 61) \vec{r}_s = x_s\vec{a} + y_s\vec{b} + z_s\vec{c}$$

przy czym n_s to czynnik krotności płaszczyzn, B_j – czynnik temperaturowy, f_{hs} – atomowy czynnik rozpraszania uzależniony od rodzaju atomu, H – wektor sieci odwrotnej, r_s – wektor translacji sieci rzeczywistej. Profilowanie linii dyfrakcyjnej odbywa się za pomocą funkcji

dopasowania Lorentza, Gaussa, Pseudo-Voigta, Persona czy Pseudo-Caligottiego bądź ich superpozycji. Szerokość połówkową linii opisać można w postaci funkcji ogólnej:

$$62) fwhm = \sqrt{(U + D_{ST}^2)tg^2(\theta) + Vtg(\theta) + W + \frac{I_G}{\cos^2(\theta)}}$$

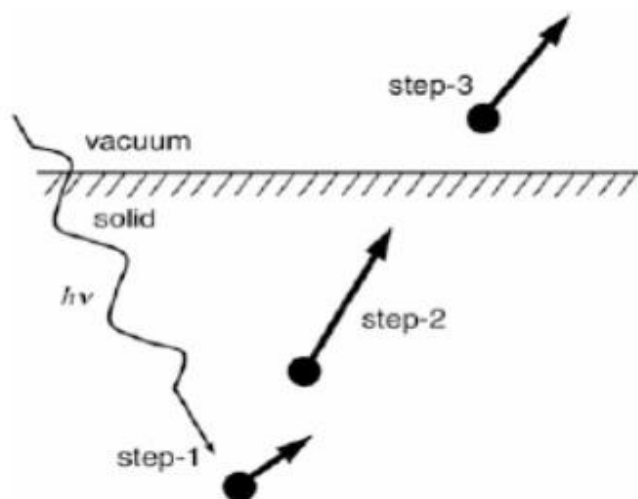
gdzie UWV to parametry związane z szerokością połówkową, I_G – czynnik izotopowy związany z kształtem, D_{ST} – parametr związany z anizotropią kształtu.

4.2. Analiza struktury elektronowej. Spektroskopia fotoemisja elektronów (XPS).

Spektroskopia fotoemisyjna elektronów rentgenowskich (zwana niekiedy ESCA – Elektron Spectroscopy for Chemical Analysis – spektroskopia elektronowa do celów analizy chemicznej) jest techniką umożliwiającą badanie stanów elektronowych ciał stałych. Za pomocą metody XPS jako techniki powierzchniowo czułej można oszacować z dokładnością do 0.1% skład chemiczny badanego materiału, wyznaczyć rodzaj wiązania chemicznego w przypadku badań chemicznych oraz zidentyfikować stany chemiczne pierwiastków. Metoda ta szeroko wykorzystywana jest w badaniach fizycznych oraz chemicznych.

Teoretyczne podstawy działania metody XPS można przedstawić wykorzystując tzw. model trzyetapowy (three steep model). Model ten schematycznie przedstawiony został na rys. 21. Zakłada on, że zjawisko fotoemisji elektronu z badanego materiału opisać można w trzech etapach [80]:

1. Absorpcja fotoelektronu o określonej energii $h\nu$ oraz wzbudzenie elektronu do stanu wolnego (wybicie elektronu z określonego orbitalu w oparciu o reguły wyboru).
2. Transport wybitego elektronu na zewnątrz badanego materiału.
3. Uwolnienie elektronu z badanego materiału do próżni oraz jego późniejsza detekcja.



Rys. 21. Trzy teoretyczne etapy powstawania widma XPS. 1. Wyswobodzenie elektronu. 2. Podróż z wnętrza materiału. 3. Wydostawanie się na zewnątrz badanego materiału [80].

W etapie pierwszym następuje wzbudzenie elektronu fotoemisyjnego przez padający na próbkę foton o określonej energii $\hbar\omega$. Całkowite prawdopodobieństwo emisji takiego elektronu, który następnie wydostaje się na zewnątrz badanego materiału i podlega pomiarowi, uzależnione jest od prawdopodobieństw zdarzeń na poszczególnych etapach. Równanie całkowitego prawdopodobieństwa powstania zdarzenia (czyli powstania elektronu fotoemisyjnego, który następnie podlega pomiarowi) wyrażone jest poprzez równanie [80]:

$$63) P(E_k, \hbar\omega) \sim w(E_f, E_i, \hbar\omega) T(E_k, \hbar\omega) D(E_k)$$

gdzie $w(E_f, E_i, \hbar\omega)$ jest prawdopodobieństwem powstania elektronu fotoemisyjnego o energii kinetycznej E_{kin} , $T(E_{kin}, \hbar\omega)$ prawdopodobieństwem związanym z etapem drugim – wydostawaniem się fotoelektronu z badanego materiału, zaś $D(E_k)$ prawdopodobieństwem związanym z wydostaniem się fotoelektronu poza badany materiał.

Prawdopodobieństwo powstania fotoelektronu, czyli tzw. wzbudzenia fotoelektronu związane z etapem pierwszym można opisać za pomocą przybliżenia nagłego procesu i pierwszego przybliżenia Borna (przybliżenie adiabatyczne) i wyrazić przez tzw. złotą regułę Fermiego wyrażoną poprzez relację [82]:

$$64) w(E_f, E_i, \hbar\omega) \sim \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_i | \Delta | \psi_f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

W relacji tej ψ_f oznacza funkcję falową stanu wzbudzonego, tj. stanu pozbawionego jednego elektronu, ψ_i – funkcję falową stanu podstawowego przed wybiciem elektronu, E_f – energię stanu końcowego, E_i – energię stanu podstawowego, zaś Δ to zaburzenie, które w elektrodynamice klasycznej wyrazić można poprzez równanie:

$$65) \Delta = \frac{e}{2mc} (\hat{A}\hat{p} + \hat{p}\hat{A}) - e\phi + \frac{e^2}{2mc^2} \hat{A}\hat{A}$$

W równaniu tym e to ładunek elektronu, m – masa elektronu, c – prędkość światła, zaś \mathbf{A} oraz \mathbf{p} to operatory potencjału wektorowego pola elektromagnetycznego oraz pędu, Φ to potencjał skalarny związany z polem elektromagnetycznym. Równanie to ulega znacznemu uproszczeniu, gdy przyjmuje się $\Phi = 0$ oraz $\mathbf{A}\mathbf{A} = 0$, co związane jest z procesem dwufotonowym nieistotnym z punktu widzenia fotoemisji. Wyrażając $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$

i uwzględniając, że $\nabla A = 0$ oraz wykorzystując reguły komutacji operator Δ można przedstawić w postaci:

$$66) \Delta = \frac{e}{mc} \hat{A} \hat{p}$$

natomiast elementy macierzowe występujące w (64) w postaci [82]:

$$67) \langle \psi_i | \Delta | \psi_f \rangle \approx \langle \psi_i | \hat{A} \nabla V | \psi_f \rangle \approx \langle \psi_i | \hat{A} \hat{r} | \psi_f \rangle$$

Fotoemisja elektronu może nastąpić z linii rdzeniowych oraz pasma walencyjnego. W przypadku linii rdzeniowych prawdopodobieństwo fotoemisji można wyrazić poprzez złotą regułę Fermiego oraz operator (66), gdzie A bierze się jako wartość stałą ($A = A_0 = const$, można wtedy jako liczbę wyjąć ją przed elementy macierzowe). W dyskusji widma fotoemisyjnego bada się elementy macierzowe występujące w równaniu (67) przy wykorzystaniu tzw. przybliżenia zamrożonego orbitalu (elektrony atomu, z którego nastąpiła fotoemisja nie „odczuwają” fotoemisji, tzn. nie pozostają wzbudzone i zgodnie z tym założeniem energia wiązania, którą mierzymy w eksperymencie jest ujemna – tzw. energia Koopmansa $E_{B,k} = -\epsilon_k$), w którym funkcje falowe układu n – elektronowego (przy założeniu, że wybity elektron posiada energię kinetyczną E_{kin}) przedstawić można jako [82]:

$$68) \psi_i(n) = C \phi_{i,k} \Psi_{i,R}^k(n-1)$$

$$69) \psi_f(n) = C \phi_{f,E_k} \Psi_{f,R}^k(n-1)$$

gdzie C oznacza operator antysymetryzacji, zaś, $\phi_{i,k}$ oraz $\phi_{f,E_{kin}}$ to funkcje falowe orbitalu początkowego, z którego wybijany jest elektron k oraz funkcja falowa elektronu fotoemisyjnego, natomiast $\Psi_{i,R}^k(n-1)$ i $\Psi_{f,R}^k(n-1)$ oznaczają funkcje falowe pozbawione elektronu o indeksie k w stanie początkowym i końcowym. Założenia poczynione wcześniej nie do końca oddają sytuację fizyczną rozważanego układu, gdyż po wybiciu k – tego elektronu dochodzi on do stanu równowagi termodynamicznej polegającej na minimalizacji energii rozważanego orbitalu w oparciu o oddziaływanie z pozostałymi orbitalami. Dlatego też przyjmuje się, że układ końcowy $n-1$ elektronowy posiadać może s stanów wzbudzonych (indeks R zamieniamy na s). Wyrażając elementy macierzowe poprzez relację (68, 69) otrzymuje się:

$$70) \langle \psi_i | \hat{A} \hat{r} | \psi_f \rangle = \langle \phi_{i,k} | \hat{r} | \phi_{f,E_{kin}} \rangle \sum_s C_s$$

gdzie C_s :

$$71) C_s = \langle \Psi_{f,s}^k(n-1) | \Psi_{i,s}^k(n-1) \rangle$$

W teorii fotoemisji elektronu wyrażenie $/C_s|^2$ przedstawia prawdopodobieństwo emisji elektronu k z orbitalu elektronowego Φ_k n – elektronowego stanu podstawowego i pozostawienie po sobie wzbudzonego stanu s $n-1$ – elektronowego. Dla silnie skorelowanych układów, jakimi są ciała stałe, wartości C_s są przeważnie niezerowe. W przypadku $s = k$ w widmie XPS obserwuje się tzw. linie główne. W przypadku, gdy dla C_s zachodzi $s \neq k$ oraz C_s posiada niezerowe wartości, w widmie XPS zaobserwować można tzw. linie satelitarne oddalone przeważnie od linii głównych o kilka elektronowoltów. Natężenie linii fotoemisyjnej mierzone w eksperymencie XPS proporcjonalne jest do relacji [82]:

$$72) I \sim \sum_{f,i,k} |\langle \phi_{f,E_{kin}} | \hat{r} | \phi_{i,k} \rangle|^2 \sum_s C_s \delta(E_{f,kin} + E_s(n-1) - E_0(n) - \hbar\omega)$$

gdzie $E_{f,kin}$ to energia kinetyczna elektronu wybitego, $E_s(n-1)$ – energia własna stanu wzbudzonego, $E_0(n)$ – energia stanu podstawowego, $\hbar\omega$ – energia fotonu padającego.

Etap drugi związany jest podróżną elektronu przez badany materiał. W etapie tym część elektronów rozpraszana jest nieelastycznie przez oddziaływanie z elektronami atomów znajdującymi się w badanej próbce oraz jądrami atomowymi. Prawdopodobieństwo rozproszenie elektronu wyrażone jest poprzez relację [81]:

$$73) T(E_k, \hbar\omega) = \frac{\alpha(\hbar\omega)\lambda(E_k)}{1 + \alpha(\hbar\omega)\lambda(E_k)} \cong \alpha(\hbar\omega)\lambda(E_k)$$

gdzie $\alpha(\hbar\omega)$ opisuje prawdopodobieństwo absorpcji fotonu – elektronu (współczynnik rozpraszania), zaś λ to średnia droga wnikania fotonu/elektronu wyrażona poprzez relację:

$$74) \lambda^{-1} \cong \sqrt{3} \frac{a_0 R}{E_k} r_s^{3/2} \ln \left(\left(\frac{4}{9\pi} \right)^{2/3} \frac{E_k}{R} r_s^2 \right)$$

gdzie $R = 13.6 \text{ eV}$. Jest ona charakterystyczna dla większości materiałów [82]. W przypadku promieniowania rentgenowskiego wykorzystywanego w metodzie XPS średnia droga

wnikania równa jest ok. 100\AA , co pozwala mówić, że technika XPS jest metodą powierzchniowo czułą. Człon ten w głównej mierze odpowiedzialny jest za powstawanie tła w widmach XPS. Ostatni człon w równaniu (63) związany jest z pracą wyjścia elektronu z danego materiału.

Etap trzeci związany jest z wydostaniem się fotoelektronu na zewnątrz materiału. Zjawisko to następuje, gdy energia kinetyczna elektronu spełnia relację [82]:

$$75) E_k = \hbar\omega - E_B$$

gdzie E_B to energia wiązania elektronu większa od energii próżni. Gdy mamy do czynienia z próbkami metalicznymi (próbki przewodzące) to barierę energetyczną stanowi energia Fermiego E_F badanego materiału. Energia stanowiąca barierę do pokonania nazywana jest także pracą wyjścia. W przypadku metody XPS i próbek metalicznych analizator wykorzystywany w pomiarach znajduje się w kontakcie elektrycznym z badanym materiałem, przez co następuje wyrównanie się energii Fermiego E_F badanego materiału z poziomem Fermiego analizatora. Mierzoną energię kinetyczną wybitego elektronu można wtedy przedstawić za pomocą równania:

$$76) E'_k = E_k + (\phi_{pr} - \phi_{analizatora})$$

Znając pracę wyjścia analizatora nie trzeba znać dokładnej wartości pracy wyjścia badanego materiału, a energię wiązania można wtedy wyrazić poprzez relację:

$$77) E_B = \hbar\omega - E'_k - \phi_{analizatora}$$

Każdy z pierwiastków tworzących związki chemiczne posiada charakterystyczną dla siebie energię wiązania. Pomiar XPS pozwala uzyskać widmo pomiarowe z liniami fotoemisyjnymi charakterystycznymi dla danego pierwiastka. Metoda ta pozwala więc na identyfikację elementów wchodzących w skład badanego materiału.

Aby dokonać jakościowej analizy widm XPS należy przed przystąpieniem do działań odjąć tło towarzyszące pomiarowi. Najczęściej wykorzystuje się: liniowy model tła, model Shirley oraz model Tougaard [82].

W modelu liniowym tło odejmowanie jest liniowo pomiędzy dwoma punktami energetycznymi. Tego typu podejście jest bardzo wygodne, lecz nie uwzględnia wszystkich efektów fizycznych. Zaletą tego podejścia jest prostota – model ten stosować można w przypadku bardzo niskiego tła.

W przypadku pomiarów XPS tło towarzyszące pikom jest większe od strony większej energii wiązania ani jeżeli mniejszej. Zakładając, że różnica ta wynika głównie z nieelastycznego rozpraszania elektronów, pomiarowi ulegają jedynie te, które przetrwały na powierzchni bez elastycznego rozpraszania. Tło w zależności od energii kinetycznej elektronu w zakresie danego pikę powinno być proporcjonalne do całkowitej liczby elektronów powyżej tej energii. W modelu Shirley pik dzielony jest na N części pomiędzy dwiema energiami kinetycznymi, które ograniczają dany pik – energią kinetyczną wyższą oraz niższą, które są proporcjonalne do energii wiązania $E_{B,max}$ oraz $E_{B,min}$. W modelu tym natężenie tła B_{i+1} w każdej części $i+1$ wyrażone jest przez ułamek k_s natężenia sygnału $(I_i - B_i)$ w danej części poprzez relację [82]:

$$78) B_{i+1} = k_s \sum_{i=0}^{i_{max}} (I_i - B_i)$$

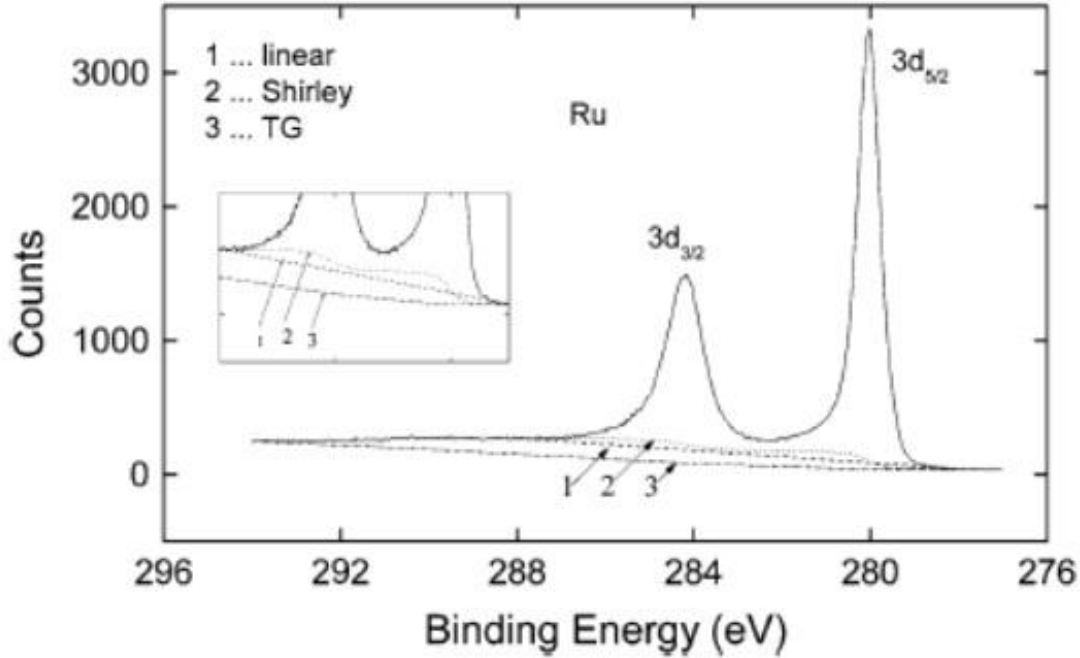
gdzie $i = 0$ odpowiada $E_{B,min}$, podczas gdy $i = i_{max}$ odpowiada $E_{B,max}$. Stała Shirley k_s wyznaczana jest z warunku dla $E_{B,min}$ i $E_{B,max}$, dla którego $I(E_{B,min}) = B(E_{B,max})$. Odejmowanie tła z wykorzystaniem modelu Shirley daje zadowalające rezultaty wtedy, gdyż uwzględnia asymetrię pików.

Model Tougaarda posiada silne podstawy fizyczne, gdyż w kalkulacjach uwzględnia początkowy rozkład energii oraz nieelastyczne rozpraszanie elektronów. Tło w modelu tym wyrażone jest przeważnie przez relację [82]:

$$79) B_i = \int_{E^k}^{E_{max}^k} \frac{B(E' - E)}{[C + (E' - E)^2]^2} I(E') dE'$$

gdzie E_{max}^k jest energią kinetyczną w końcowym punkcie dopasowania, w której tło równe jest zmierzonej intensywności. B oraz C to parametry dopasowania.

Na rys. 22. przedstawiono zastosowanie poszczególnych modeli tła do linii fotoemisyjnych *Ru*.



Rys. 22. Modele tła: liniowego, Shirley oraz Tougaarda w odniesieniu do linii fotoemisyjnych *Ru*.

Najlepsze dopasowania tła, otrzymano za pomocą modelu Shirley, dlatego będzie on wykorzystywany w dalszej części pracy.

Dopasowanie profilu intensywności linii fotoemisyjnych stanów *3s Co* oraz *Ni* zostało wykonane za pomocą funkcji asymetrycznej Gaussa-Lorentza opisanej równaniem [83]:

$$80) GL(X_i; Q) = H \left\{ PG \cdot e^{\left(-\ln 2 \cdot \left(\frac{2(X_i - PP)}{\Delta_{FWHM}}\right)^2\right)} + \frac{(1 - PG)}{1 + \left(\frac{2(X_i - PP)}{\Delta_{FWHM}}\right)^2} + Tail \right\}$$

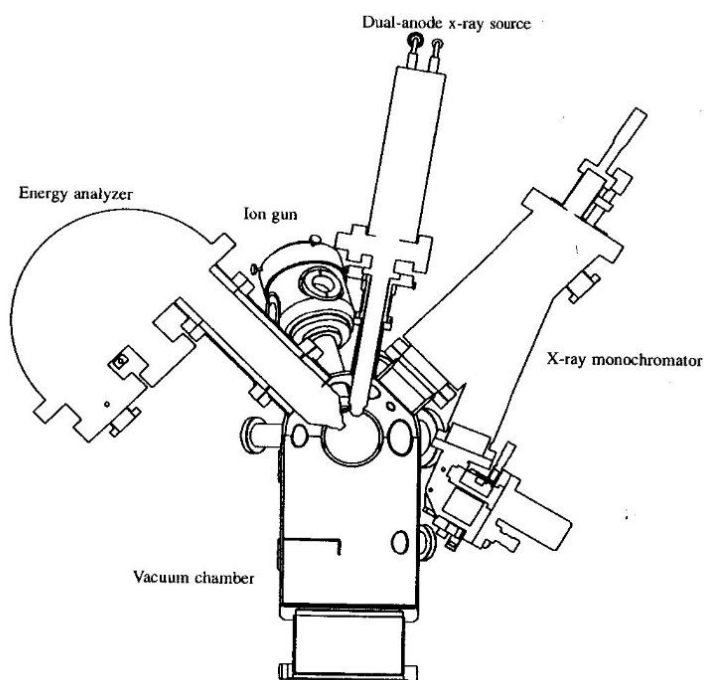
$$81) Tail = TS \left\{ 1 - e^{-\ln 2 \cdot \left(\frac{2(X_i - PP)}{\Delta_{FWHM}}\right)^2} \right\} \left\{ e^{\frac{-6.9}{TL} \left(\frac{2(X_i - PP)}{\Delta_{FWHM}}\right)} \right\}$$

gdzie GL oznacza asymetryczną funkcję Gaussa-Lorentza w punkcie X_i , X_i – wartość energii wiązania *i-tego* punktu, PP – energię wiązania centrum dopasowywanej linii fotoemisyjnej, H – wysokość dopasowywanej linii fotoemisyjnej, Δ_{FWHM} – szerokość połówkową

dopasowywanej linii fotoemisyjnej, PG – procentowy udział funkcji Gaussa, TL – długość poszerzenia („ogona”) w połowie wysokości dopasowywanej linii, TS – czynnik skalujący poszerzenie.

Większość linii fotoemisyjnych zachowuje asymetryczny charakter. Powoduje to, że w funkcji dopasowania określonej przez relację (80), należy uwzględnić człon poszerzający określony przez równanie (81).

Pomiar własności elektronowych za pomocą spektrometru XPS polega na naświetlaniu badanej próbki za pomocą promieniowania rentgenowskiego o znanej energii. W trakcie tego procesu na skutek efektu fotoelektrycznego z materiału wybijane są elektrony, które później podlegają analizie. Źródłem promieniowania rentgenowskiego jest przeważnie lampa z anodą aluminiową lub magnezową. Lampy tego typu emitują promieniowanie K_{α} o kwancie energii $\hbar\omega$ równym 1486.6eV i 1253.6eV odpowiednio dla lampy Al i Mg . W spektrometrze XPS użytym do badania własności elektronowych promieniowanie Al przechodzi przez monochromator, którego zadaniem jest poprawa rozdzielczości badanego widma. Podczas gdy promieniowanie $Al K_{\alpha}$ posiada szerokość połówkową rzędu 0.6eV , to po przejściu przez monochromator osiąga wartość 0.3eV . W badaniu wykorzystano spektrometr PHI 5700/660 firmy Physical Electronics, którego schemat przedstawiono na rys. 23.

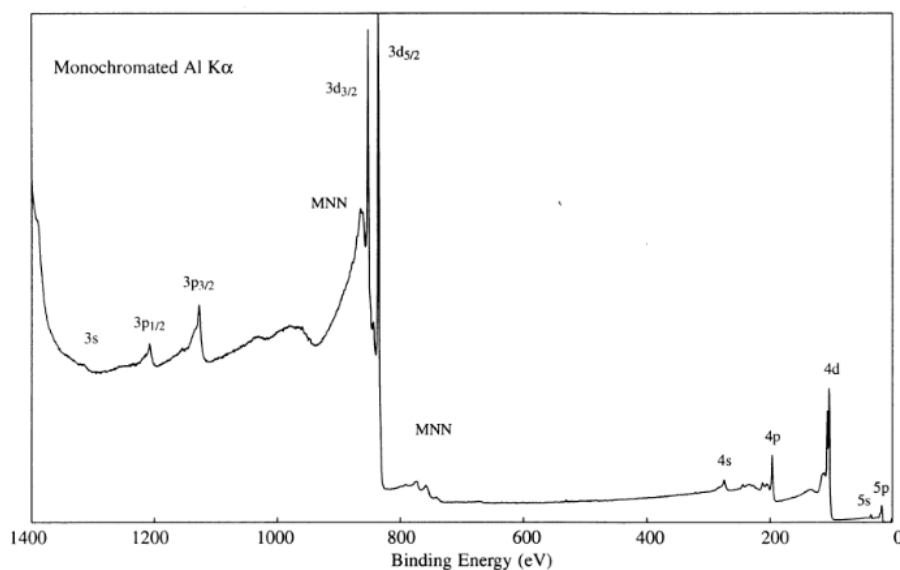


Rys. 23. Schemat spektrometru XPS PHI 5700/660 firmy Physical Electronics [84].

Badaną próbkę umieszcza się w komorze wstępnej w celu jej odgazowania, a następnie transportuje do komory głównej (badawczej), w której próbka po odpowiednim przygotowaniu podlega naświetlaniu promieniowaniem rentgenowskim. Promieniowanie rentgenowskie dostarcza dostatecznie dużo energii elektronom, do oderwania elektronu z badanego materiału. Cała energia padającego promieniowania $\hbar\omega$ zostaje zużyta na rozerwanie energii wiązania danego elektronu BE , nadanie wybitemu elektronowi energii kinetycznej E_{kin} oraz pokonanie pracy wyjścia elektronu z badanego materiału, którą jest tożsama z energią pracy wyjścia spektrometru Φ_S (która jest dobrze określona) według równania:

$$82) \hbar\omega = E_{kin} + BE + \Phi_S$$

Wybite elektrony przechodzą przez układ elektrostatycznych soczewek ogniskujących, mających na celu skierowanie elektronów do analizatora energii. Analizator ten, nazywany także analizatorem hemisferycznym, składa się z dwóch czasz koncentrycznych, pomiędzy którymi przykładany jest potencjał elektrostatyczny. Poprzez manipulowanie wartością tego potencjału możliwe jest przepuszczanie przez analizator hemisferyczny tylko elektronów o ściśle określonej energii, dzięki czemu możliwa jest analiza widma w całym zakresie energii, a także w wybranych zakresach energetycznych. Elektrony po przejściu przez analizator trafiają do detektora. Przykładowe widmo lantanu *La* przedstawiono na rys. 24.



Rys. 24. Przykładowe widmo XPS dla pierwiastka *La*. Oprócz linii głównych widzimy także pewien udział tła [84].

Oprócz linii głównych zaobserwować można także tło pochodzące od rozpraszania wtórnego elektronów wydostających się na zewnątrz badanego materiału. Przygotowanie materiału do badania zostało omówione w rozdziale z wynikami eksperymentalnymi XPS.

4.3. Nadprzewodzący interferometr kwantowy – magnetometr typu SQUID.

Nadprzewodzący interferometr kwantowy jest jednym z najczulszych urządzeń pomiarowych służących do wyznaczania momentów magnetycznych badanych materiałów. Zakres wykrywanych zmian strumienia pola magnetycznego przez magnetometry typu SQUID jest rzędu 10^{-15} Tesli , co pozwala na wyznaczenie momentów magnetycznych z dokładnością do 10^{-8} emu . Urządzenia tego typu wykorzystują trzy zjawiska fizyczne: stan nadprzewodzący, kwantowanie strumienia magnetycznego oraz zjawisko Josephsona.

Produkuje się dwie odmiany tego urządzenia: dc – SQUID (wyposażony w dwa złącza Josephsona) oraz rf-SQUID (wyposażony w jedno złącze Josephsona). W niniejszej rozprawie doktorskiej wszystkie pomiary magnetyczne zostały przeprowadzone na magnetometrze dc-SQUID [85, 86].

W nadprzewodzącym interferometrze kwantowym typu dc na złącza Josephsona składają się dwa nadprzewodniki rozdzielone przez cienką barierę z dielektryka bądź materiału przewodzącego. W układzie tym zachodzi tzw. efekt Josephsona przewidziany w oparciu o teorię BCS. Zjawisko to polega na tunelowaniu przez izolator bądź materiał przewodzący tzw. par Coopera. Rozróżnić można stałoprądowe oraz zmiennoprądowe zjawisko Josephsona. Dla stałoprądowego wariantu tego zjawiska fazy parametrów porządku opisujące stan obu rozdzielonych nadprzewodników są różne tzn. $\theta_A \neq \theta_B$. Wtedy nawet w przypadku braku przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego przez złącze płynie stały prąd nazywany prądem Coopera, a jego natężenie uzależnione jest od różnicy faz parametrów porządku w obu materiałach nadprzewodzących $\theta = \theta_A - \theta_B$ i osiąga pewną maksymalną wartość I_R . Gdy różnica parametrów porządku równa jest $\pi/2$, a jego wartość opisana jest przez pierwsze równanie Josephsona [86]:

$$83) I = I_R \sin(\theta)$$

W zmiennie prądowym zjawisku Josephsona po przyłożeniu zewnętrznego napięcia V (dodatkowe napięcie może powstać także wtedy, gdy prąd płynący przez złącze przekroczy wartość krytyczną) przez złącze Josephsona popłynie zmienny prąd Josephsona o częstotliwości $f = 2eV/h$ oraz prąd tunelowy elektronów normalnych. W takim przypadku różnica parametrów porządku zmienia się zgodnie z relacją:

$$84) \frac{d\theta}{dt} = \frac{2eV}{\hbar} = \frac{2\pi}{\Phi_0}$$

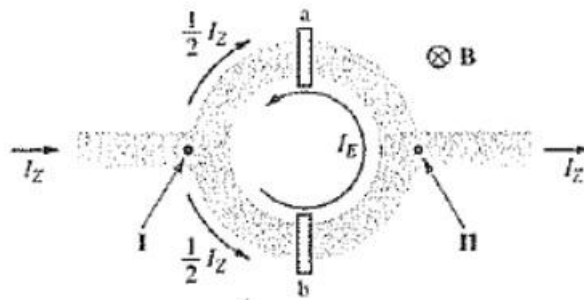
gdzie Φ_0 to oznacza flukson – kwant pola magnetycznego zdefiniowany jako $\Phi_0 = h/2e = 2.0678 \cdot 10^{-15} Tm^2$. Związany jest on ze strumieniem magnetycznym zależnością $\Phi = k \Phi_0$, gdzie k to liczba całkowita.

Kwantowanie strumienia magnetycznego przewidziane w ramach teorii Ginzburga-Landaua oraz efekt Josephsona są ważnymi zjawiskami wykorzystywanymi przy budowie magnetometrów typu SQUID. Gdy złącze Josephsona umieści się w zewnętrznym polu magnetycznym o indukcji B (w przypadku rys. 25. skierowanym prostopadle), to maksymalne natężenie prądu płynące przez złącze Josephona będzie modulowane przez to zewnętrzne pole magnetyczne. Prąd krytyczny opisać można wtedy przez relację:

$$85) I_R(\Phi_J) = I_R(\Phi_J = 0) \left| \frac{\sin\left(\frac{\pi\Phi_J}{\Phi_0}\right)}{\frac{\pi\Phi_J}{\Phi_0}} \right|$$

gdzie $I_R(\Phi_J = 0)$ oznacza maksymalny prąd płynący przez złącze w nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego, Φ_J – strumień pola magnetycznego zawarty w złączu powiązany z zewnętrznym polem magnetycznym relacją $\Phi_J = Bx(d + \lambda_L + \lambda_R)$. x oraz d oznaczają rozmiary warstwy izolującej, natomiast parametry λ_i – głębokość wnikania pola magnetycznego do nadprzewodników tworzących złącze.

Na rys. 25. przedstawiono schemat podwójnego złącza Josephsona dla dc – SQUID.



Rys. 25. Złącze dc – SQUID [86].

Dla takiego układu różnica faz $\theta = \theta_A - \theta_B = 2\pi \Phi / \Phi_0$. Relacja ta świadczy o tym, że z wykorzystaniem zewnętrznego strumienia magnetycznego (pola magnetycznego) można

kontrolować różnicę faz parametrów porządku. W przypadku tak skonstruowanego układu Josephona jak na rys. 25. natężenia prądu płynącego przez obie gałęzie złącza wyrażone są przez relacje:

$$86) \frac{1}{2} I_{Zlqcz} - I_E = I_R \sin(\theta_A)$$

$$87) \frac{1}{2} I_{Zlqcz} + I_E = I_R \sin(\theta_B)$$

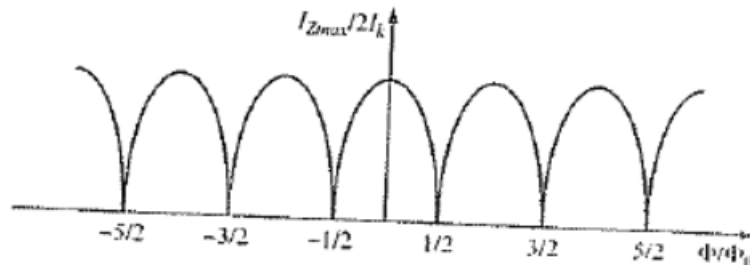
Dodając oba równania do siebie i dokonując elementarnych przekształceń matematycznych oraz korzystając z relacji wiążącej różnicę faz ze strumieniem magnetycznym otrzymamy równanie:

$$88) I_{Zlqcz} = 2I_R \left(\sin\left(\theta_A - \frac{\pi\Phi}{\Phi_0}\right) \cos\left(\frac{\pi\Phi}{\Phi_0}\right) \right)$$

Równie to pokazuje, że przy stałym ustalonym strumieniu magnetycznym (w oparciu o relacje (85)) w układzie nie pojawia się dodatkowe napięcie, gdy wartość funkcji sinus równa będzie jedności. Otrzymuje się wtedy wyrażenie na maksymalne natężenie prądu płynącego przez złącze:

$$89) \frac{I_{Zlqcz-MAX}}{2I_R} = \left| \cos\left(\frac{\pi\Phi}{\Phi_0}\right) \right|$$

Wykres tej funkcji przedstawiono na rys. 26.



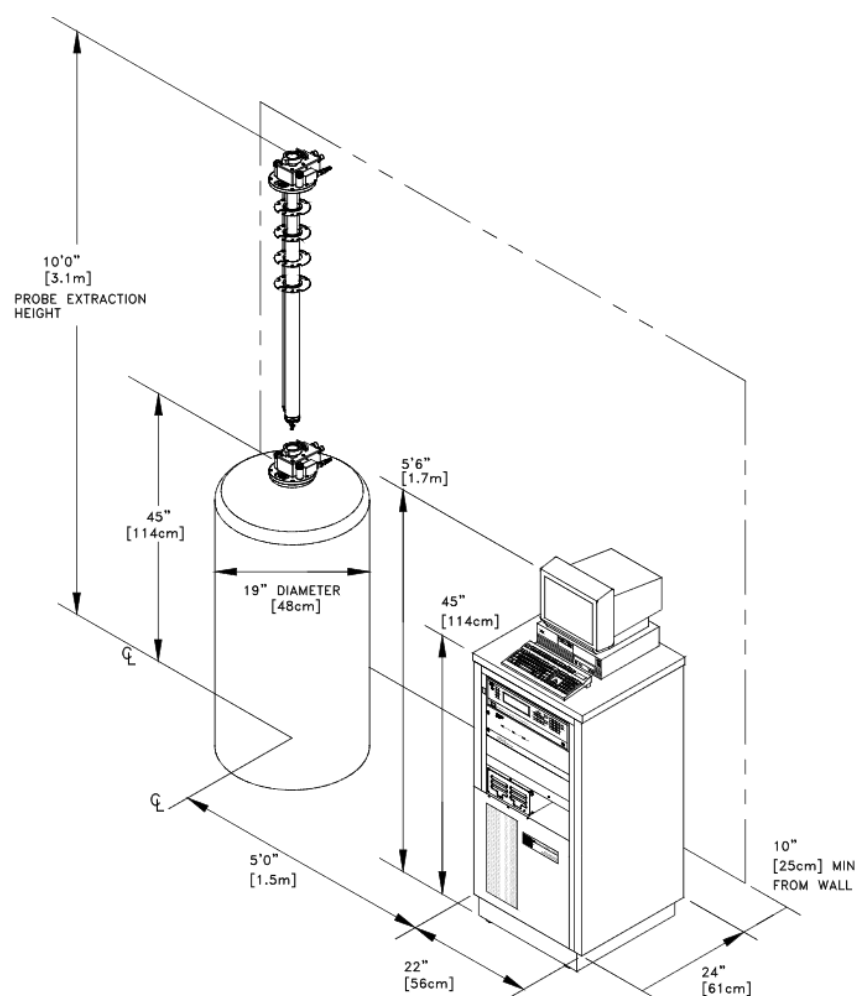
Rys. 26. Złącze dc – SQUID [86].

Maksymalny prąd popłynie przez złącze, gdy strumień magnetyczny przybierać będzie wartości równe całkowitej wielokrotności fluksonów. Gdy strumień zewnętrznego pola magnetycznego będzie równy $\Phi = (n + \frac{1}{2})\Phi_0$ to niewielkie zmiany strumienia magnetycznego spowodują pojawienie się napięcia. Idea działania magnetometrów typu SQUID polega na pomiarze zmian napięcia generowanych przez niewielkie zmiany strumienia magnetycznego (wytwarzanego np. przez badaną próbkę), gdyż napięcie i zmiany natężenia prądu znacznie łatwiej jest mierzyć w stosunku do pola magnetycznego [85, 86].

Na podstawie pomiarów krzywych termomagnetycznych w trybach $M_{FC}(T)$ i $M_{ZFC}(T)$ oraz pomiarów izotermicznych w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego $B = \mu_0 H$, tj. $M = M(\mu_0 H, T = const)$ wyznaczyć można szereg własności magnetycznych, tj. paramagnetyczny moment efektywny, wartości efektu magnetokalorycznego, a także oszacować średnie wartości całek wymiany pomiędzy poszczególnymi podsieciami.

4.4. Pomiar oporu – wielofunkcyjny przyrząd pomiarowy PPMS.

Układ pomiarowy PPMS jest rozbudowaną wielofunkcyjną aparaturą pomiarową umożliwiającą badanie wielu własności fizycznych, takich jak oporność badanych próbek, ciepło właściwe, wyznaczenie współczynników Halla, a także wykonanie charakterystyki napięciowej. Z powodu łatwego montażu oraz demontażu w prosty sposób można zmieniać tryb pomiaru. Typowy układ PPMS składa się z czterech modułów: diuaru aluminiowego, modułu elektronicznego, sondy na próbkę oraz komputera z oprogramowaniem pomiarowym (rys. 27.).



Rys. 27. Układ pomiarowy PPMS wraz z zaznaczonymi wymiarami [87].

W zbiorniku aluminiowym znajduje się odizolowany próżniowo zbiornik ciekłego helu, w którym zanurzony jest nadprzewodzący solenoid mogący wytwarzać pole magnetyczne dochodzące do $9T$ (w pomiarach oporności nie wykorzystano zewnętrznego pola magnetycznego). W komorze tej znajduje się także układ stabilizujący temperaturę.

Próbkę zamontowaną na sondzie umieszcza się w tej komorze i szczelnie odizolowuje od otoczenia w warunkach wysokiej próżni.

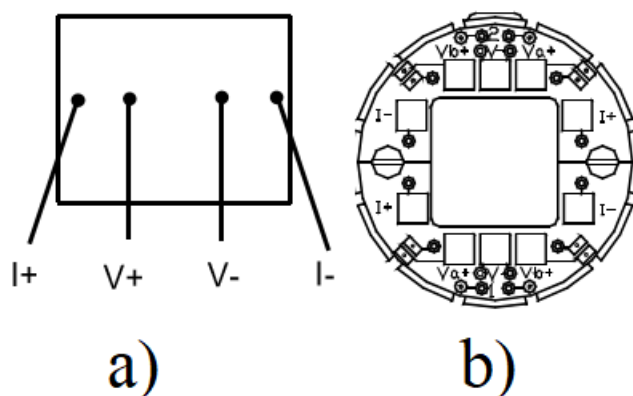
Moduł elektroniczny w postaci szafki pomiarowej wyposażony jest w układ elektroniczny PPMS, zasilacze oraz moduły pomiarowe umożliwiające pomiary w różnych trybach.

Sonda pomiarowa w postaci wydłużonej tuby zawiera elektronikę układu oraz miejsce na badaną próbkę. Zamyka ona układ i odcina go od otoczenia.

Program sterujący, zainstalowany na komputerze pomiarowym realizuje pomiary we wszystkich trybach. W przypadku oporności właściwej pomiary dokonuje się metodą czteropunktową. Oporność właściwa wyznaczana jest w oparciu o równanie:

$$\rho = VA/I l$$

gdzie V to mierzony potencjał pomiędzy elektrodami próbki, I – natężenie prądu płynącego przez próbkę, A – przekrój czynny próbki, natomiast l to długość próbki. Na rys. 28. przedstawiono typowy układ elektrod na badanej próbce oraz holder pomiarowy wraz z zaznaczonymi miejscami na elektrody.



Rys. 28. a) Rozmieszczenie elektrod na badanej próbce. b) Krążek pomiarowy, na którym montuje się badaną próbkę [87].

4.5. Morfologia materiałów rozdrobionych – Skaningowa mikroskopia elektronowa SEM.

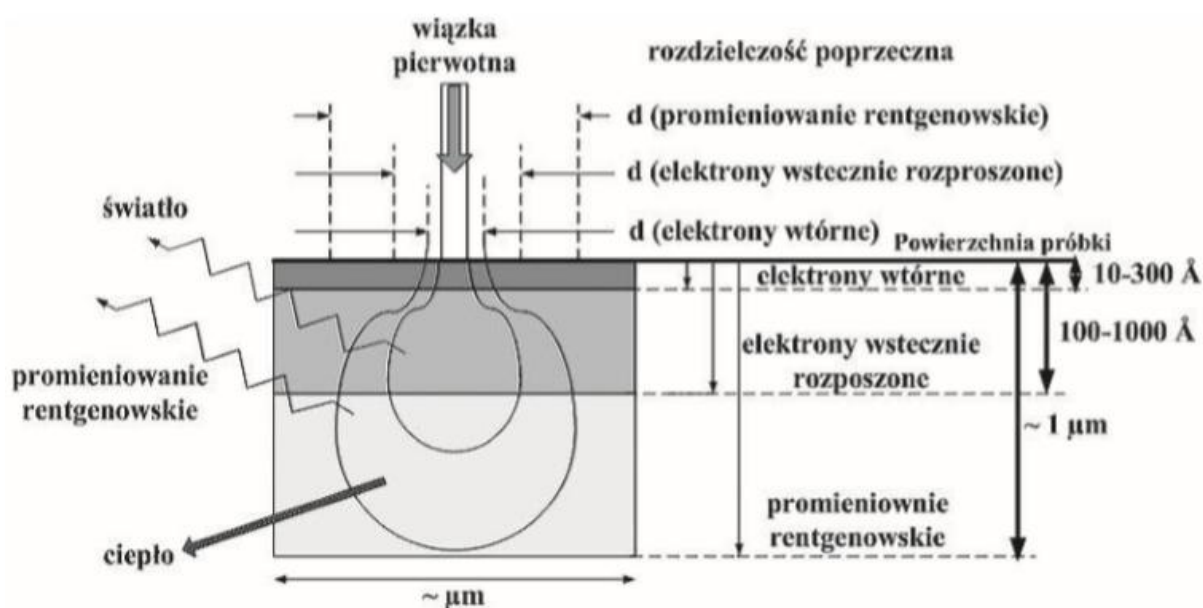
Elektronowa mikroskopia skaningowa (Scanning Electron Microscopy – SEM) jest techniką pomiarową polegającą na tworzeniu obrazu badanego materiału na skutek oddziaływania z nim wiązki elektronów. Technika ta pozwala także na wyznaczenie przybliżonego składu chemicznego badanego materiału.

W mikroskopii elektronowej używa się przeważnie jednego z trzech rodzajów źródeł promieniowania (elektronów): elektronowego działu wolframowego, działu z kryształem sześcioborku lantanu (LaB_6) lub działu elektronowego z emisją polową [88, 89, 90]. Wytwarzanie elektronów oddziałujących z badaną materią odbywa się na zasadzie termoemisji bądź emisji polowej, a własności wiązki elektronowej silnie zależą od rodzaju źródła. W termoemisji elektrony wytwarzane są na skutek rozżarzania źródła elektronów. Dostarczanie ciepła do działu elektronowego powoduje zmniejszenie bariery potencjału materiału źródła i umożliwia elektronom walencyjnym jego opuszczenie, podczas gdy w przypadku emisji polowej, elektrony emitowane są ze źródła na skutek przykładania silnego pola elektrycznego, które redukuje powierzchniową barierę potencjału i pozwala elektronom walencyjnym wydostać się ze źródła. Dział z emisją polową charakteryzuje się małymi rozmiarami źródła (do ok. $5nm$) oraz małym rozmyciem powstałej wiązki elektronowej [90], a także dużą jasnością uzyskanego obrazu. Działy elektronowe ze źródłami w postaci sześcioborku lantanu oraz wolframu są działami typu termoemisyjnego. Dział elektronowy LaB_6 nagrzewane jest do temperatury ok. $T = 1700K$ i emituje węższą wiązkę elektronów w stosunku do działu wolframowego, które nagrzewane jest do temperatury $T = 2800K$. Źródła elektronów skanujących wytwarzanych przez termoemisję wymagają dużej próżni. Generowana wiązka elektronów posiada własności korpuskularno-falowe, natomiast jej długość fali λ uzależniona jest od przykładanego napięcia (w typowym mikroskopie SEM $U = 1-20kV$) [90], która wyrażona jest przez relację:

$$91) \lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU \left(1 + \frac{eU}{2m_0c^2}\right)}}$$

gdzie λ to długość fali, m_0 – masa spoczynkowa elektronu, U – przykładane napięcie, e – wartość ładunku elementarnego, c – prędkość światła.

W trakcie pomiaru skanująca wiązka elektronowa oddziałuje z badanym materiałem. Elektrony padające na próbkę ulegają zderzeniu z atomami materii, na skutek czego mogą one wytracać część swojej energii kinetycznej, ulec rozproszeniu nieelastycznemu lub elastycznemu, spowodować emisję kwantów promieniowania bądź też całkowicie zostać pochłonięte przez badany materiał lub przejść na jego drugą stronę. Czynnikiem decydującym o ilości elektronów odbitych, pochłoniętych lub przepuszczonych przez badany materiał są jego grubość, a także skład chemiczny [88]. Na rys. 29. przedstawiono głębokość wnikania promieniowania w objętościowy materiał w technice SEM.



Rys. 29. Oddziaływanie promieniowania z materiałem w technice SEM [90].

Głębokość wnikania elektronów do badanego materiału proporcjonalna jest do U^2 , podczas gdy rozmycie powierzchni wnikania proporcjonalne jest do $U^{-3/2}$, gdzie U oznacza napięcie przyspieszające wiązkę elektronów.

W wyniku oddziaływania wiązki elektronów pierwotnych z atomami badanej materii emitowane są różne rodzaje elektronów, które w późniejszych etapach wykorzystywane są do wyznaczania składu chemicznego badanego materiału lub tworzenia jego topografii powierzchni [90]. Wyróżnić tutaj możemy trzy rodzaje emitowanych elektronów: elektrony wtórne (SE – secondary electrons), elektrony wstecznie rozproszone (BSE – backscattered electrons) oraz elektrony Augera wraz z emisją promieniowania rentgenowskiego.

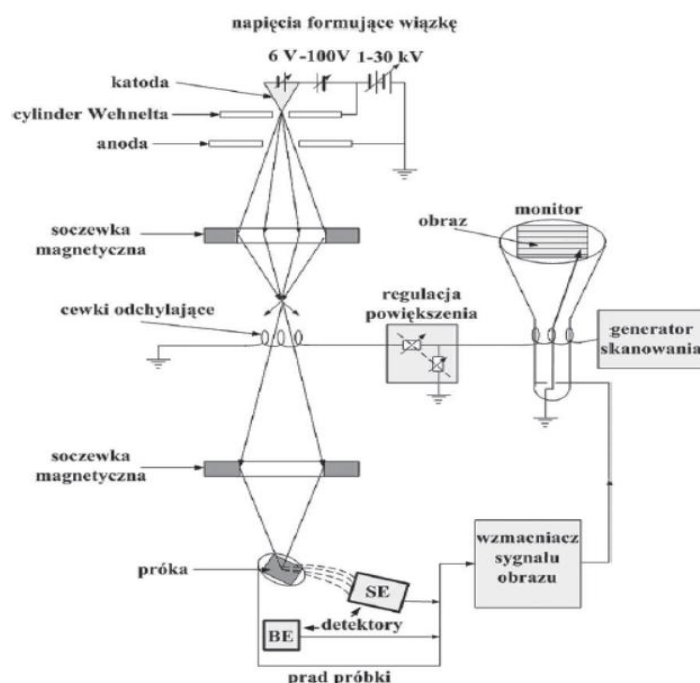
Elektrony wtórne posiadają energię kinetyczną mniejszą niż 50eV i emitowane są w głównym stopniu z powierzchni badanego materiału. Elektrony te wykorzystywane są do

tworzenia obrazu SEM. Elektronami tego typu mogą być elektrony pierwotne, które po wniknięciu w badany materiał wytraciły całą swoją energię i przedostały się na drugą stronę próbki. Gęstość ich emisji δ uzależniona jest od przykładanego napięcia.

Elektrony wstecznie rozproszone to grupa elektronów, które ulegały rozpraszaniu elastycznemu na jądrach atomach badanego materiału, których energia w stosunku do wiązki pierwotnej nie uległa większym zmianom. Wydajność η tych elektronów jest niewielka i nie zależy od przykładanego napięcia przyspieszającego. Wydajność η jest związana z liczbą atomową Z [88, 89]. Elektrony tego typu, podobnie jak elektrony wtórne wykorzystywane są do tworzenia obrazów SEM, z tym wyjątkiem, że za ich pomocą można dokonać rozróżnienia faz badanego materiału.

Elektrony Augera emitowane są z niewielkiej głębokości badanego materiału. Wiązka elektronów pierwotnych powoduje wzbudzenie atomu, z którym oddziałuje na skutek wybicia elektronu z powłoki wewnętrznej. Podczas powrotu do stanu równowagi następuje przeskok z powłoki zewnętrznej, któremu towarzyszy emisja kwantu promieniowania o niskiej energii, który może przyczynić się do emisji elektronu Augera. Elektrony tego typu służą głównie do analizy składu chemicznego badanych materiałów [88, 89, 90]

Schemat budowy mikroskopu SEM przedstawiono na rys. 30.



Rys. 30. Schemat mikroskopu SEM [90].

Idea pomiaru polega na wytwarzaniu skanującej wiązki elektronów pierwotnych przyśpieszanych przez układ soczewek elektro-magnetycznych i kierowanych na powierzchnię badanej próbki. Wyemitowane elektrony z powierzchni badanego materiału trafiają do detektora, który składa się ze scyntylatora zamieniającego elektrony na impulsy świetlne oraz fotopowielacza, który je wzmacnia. Pochodzący z detektora sygnał uzależniony jest od energii elektronów i na jej podstawie generuje obraz SEM [90].

4.6. Wyznaczanie rozmiarów cząstek – metoda dynamicznego rozpraszania światła DLS.

Metoda DLS (Dynamic Light Scattering) jest fizyczną metodą wyznaczania średnich rozmiarów cząstek. Metoda ta wykorzystywana jest głównie w biologii do określenia rozmiarów komórek oraz układów biologicznych, takich jak micelle i białka oraz w chemii do wyznaczania rozmiarów polimerów, carbohydratów, a także innych cząsteczek. Metodę DLS można także wykorzystać z powodzeniem do wyznaczenia średnich rozmiarów nanocząstek, powstałych np. w procesie mielenia.

Pomiar wielkości cząstek wykorzystuje zjawisko rozpraszania światła oraz ruchy Browna. Badaną substancję umieszcza się w rozpuszczalniku (np. wodzie, acetonie, DMF) oraz poddaje naświetlaniu (np. światłem laserowym). Podczas kontaktu światła z cząstkami badanymi następuje jego rozpraszanie we wszystkich kierunkach. Część światła wpada do detektora. W przypadku, gdyby cząstki były nieruchome, otrzymałoby się obraz dyfrakcyjny składający się z obszarów ciemnych oraz jasnych będących konsekwencją wygaszania światła przeciwnego w fazie oraz wzmacniania światła spójnego w fazie. W przypadku cząstek zawieszonych w cieczy, badane cząstki doznają nieustannych zderzeń z cząstkami cieczy. Powoduje to ciągły ruch w przypadkowych kierunkach będący ruchem czysto stochastycznym. Ruch ten nazywamy ruchem Browna. Ważną cechą ruchów Browna jest fakt, że cząsteczki mniejsze poruszają się szybciej, zaś cząsteczki o rozmiarach większych wolniej, zaś szybkość poruszania się cząstek związana jest z ich wielkością równaniem Stokesa-Einsteina [91]:

$$92) R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D}$$

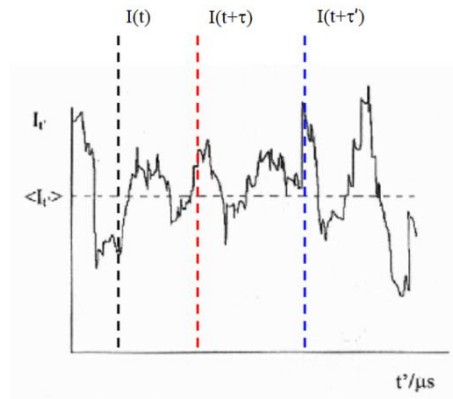
gdzie R_h to promień hydrodynamiczny cząstki, η – lepkość rozpuszczalnika, D – współczynnik dyfuzji, k – stała Boltzmana, T – temperatura.

Nieustanny ruch cząstek spowoduje, że wzmacnianie oraz wygaszanie rozproszonych wiązek świetlnych ulegać będzie zmianom w czasie, co przekłada się na ciągłe przeobrażanie obrazu dyfrakcyjnego. Zjawisko to nazywane jest fluktuacją świetlną. Szybkość zmian intensywności (fluktuacji świetlnych) związana jest z szybkością poruszania się cząstek, co w przypadku ruchów Browna związane jest z ich rozmiarami. Pozwala to w metodzie DLS na rejestrację szybkości zmian intensywności światła rozpraszanego oraz na przekładanie tych

zmian za pomocą odpowiedniego algorytmu matematycznego na rozmiar badanych cząstek. Algorytm ten polega na mierzeniu zmian intensywności w czasie oraz powiązaniu tych zmian z tzw. funkcją autokorelacji $G_2(\tau)$:

$$93) G_2(\tau) = \frac{1}{T} \int_0^T I(t)I(t + \tau) d\tau$$

gdzie intensywności wyznaczone są doświadczalnie. Zmiany intensywności nie dają bezpośrednich informacji o poruszaniu się cząsteczek, tym samym nie istnieje możliwość określenia ich rozmiarów. Aby wyznaczyć rozmiary cząstek wprowadza się dodatkową funkcję autokorelacji natężenia pola elektrycznego $g_1(\tau)$ [91]:



Rys. 31. Przykładowe fluktuacje świetlne oraz interwały pomiędzy różnymi czasami. Różnice intensywności wykorzystywane są w funkcji autokorelacji $G_2(\tau)$.

$$94) g_1(\tau) = \frac{1}{T} \int_0^T E(t)E(t + \tau) d\tau$$

Funkcja ta zanika eksponentalnie z czasem oraz jest bezpośrednio związana z poruszaniem się cząstek. Zanik eksponentialny wyraża się przez:

$$95) g_1(\tau) = \exp(-\Gamma\tau)$$

gdzie $\Gamma = Dq^2$ związane jest z wcześniej wymienianą relacją Sokesa-Einsteina, gdzie q^2 odpowiada dystansowi, który przebywa cząstką pomiędzy zderzeniami, zaś q :

$$96) q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

gdzie λ to długość fali światła rozpraszanego, natomiast θ to kąt, pod którym rozpraszane jest światło (aparat ZetaSizer Nano mierzy światło rozpraszane pod kątem 173°). Relacje te (95, 96) związane są z mierzoną funkcją korelacji intensywności za pomocą relacji Seigerta [91]:

$$97) G_2(\tau) = B[1 + \beta(g_1(\tau))^2]$$

gdzie B oraz β to stałe związane ze sprzętem oraz użytym medium. Relacja ta pozwala na otrzymanie wartości D oraz wyznaczenie średniego rozmiaru cząstek. Otrzymywanie wartości D rozwiązywane jest sprzętowo, a równania (94-97) rozwiązywane numerycznie.

5. Preparatyka próbek.

Wszystkie badane związki $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}A_x)_2$ otrzymane zostały przez stapianie czystych pierwiastków wysokiej czystości (czystość Gd – 99,99%, Tb – 99,99%, Co – 99.995%, Fe – 99.995%, Ni – 99.995%, Al – 99.999%, Si – 99.999%) w odpowiednich proporcjach stechiometrycznych. W przypadku ziem rzadkich dodano odpowiednio 1% nadwyżki wagi, aby zniwelować jej utratę podczas stapiania. Wartość ta została uzyskana na drodze eksperymentalnej. Stapiania dokonano w łuku elektrycznym o natężeniu prądu 45A. Metoda ta umożliwiła szybkie stopienie dużej ilości materiałów o różnych temperaturach topnienia oraz uzyskanie wysokiej czystości tworzonych próbek. Stapianie odbywało się w ochronnej atmosferze z gazu szlachetnego – argonu. Po umieszczeniu pierwiastków nominalnych w dołkach elektrody miedzianej i szczelnym zamknięciu pieca materiał został przepłukany trzykrotnie argonem wysokiej czystości. Po wykonaniu pierwszego wstępnego stapiania uzyskano materiał w postaci kulki. Następnie tak przygotowana próbka była obracana oraz stapiana kolejny raz w celu uzyskania jak największej jednorodności otrzymanych stopów. Proces ten powtarzany był kilkakrotnie po pierwszym wstępnym topieniu.

W następnym etapie uzyskane stopy końcowe umieszczone zostały folii tantalowej wysokiej czystości (99.999%) dla ochrony oraz zatopione w ampułkach kwarcowych w atmosferze próżni. Następnie każda z próbek została wygrzana w piecu ceramicznym w temperaturze 900°C przez okres 11 dni. Etap ten miał na celu uzyskanie jak najwyższej jednorodności oraz czystości struktury krystalicznej.

6. Wyniki eksperymentalne.

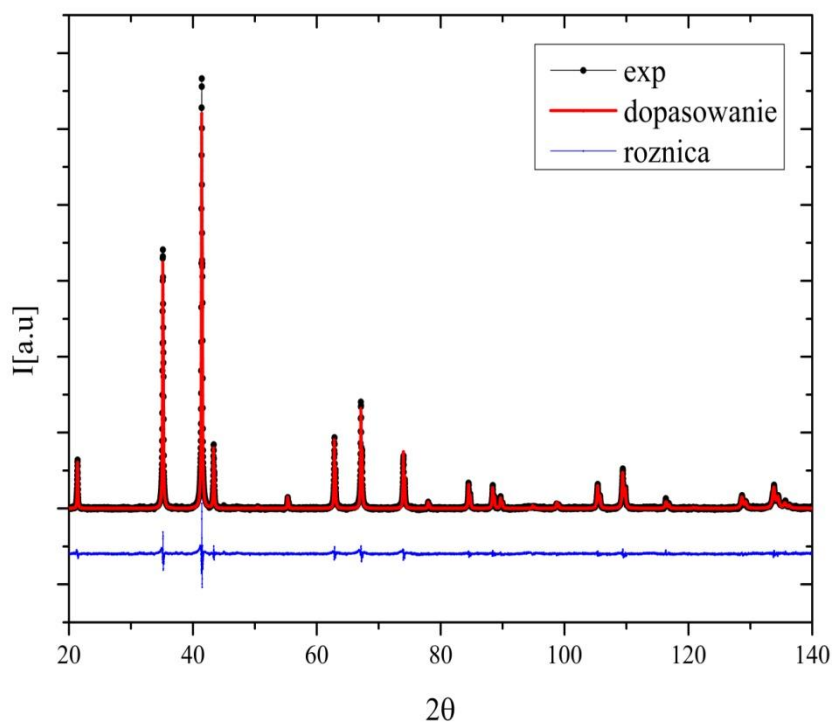
6.1. Struktura krystaliczna związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}M_x)_2$, gdzie $M = Ni, Si, Al, Fe$.

Badania struktury krystalicznej przeprowadzono za pomocą kołowego dyfraktometru proszkowego Emphyreana firmy PANalytical. Wszystkich pomiarów dokonano w temperaturze pokojowej, w zmieniającym się zakresie kątów 2θ : $20 - 140^\circ$. Źródłem promieniowania wykorzystanym w dyfraktometrze była lampa miedziowa $Cu K_\alpha$.

6.1.1. Struktura krystaliczna związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$, gdzie $x = 0.00, 0.05, 0.15, 0.50, 0.80, 1.00$.

Analiza rentgenowska badanych roztworów miała na celu sprawdzenie, czy wytworzone związki krystalizują w strukturze $Fd3m$, wyznaczenie parametrów komórki elementarnej $a(x)$, a także ich objętości $V(x)$. Do analizy wykorzystano siedemnaście refleksów należących do struktury $MgCu_2:2$ z zakresu kąтового od 20 do 140 stopni o następujących symbolach hkl : 111, 200, 311, 222, 331, 422, 511, 440, 620, 533, 622, 642, 553, 800, 822, 751, 622. Analizy dokonano w oparciu o zmodyfikowaną funkcję Caligottiego Pseudo-Vigota.

Rys. 32. przedstawia dyfraktogram związku $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Co_2$ nazywanego później bazowym. Punkty czarne oznaczają dane eksperymentalne, linie czerwone – dane teoretyczne, linia niebieska oznacza dyfraktogram różnicowy będący miarą dopasowania obu widm.



Rys. 32. Dyfraktogram związku bazowego $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Co_2$.

W związku bazowym, a także w związkach domieszkowanych $x = 0.05, 0.10, 0.15$ nie stwierdzono obecności dodatkowych linii dyfrakcyjnych mogących świadczyć

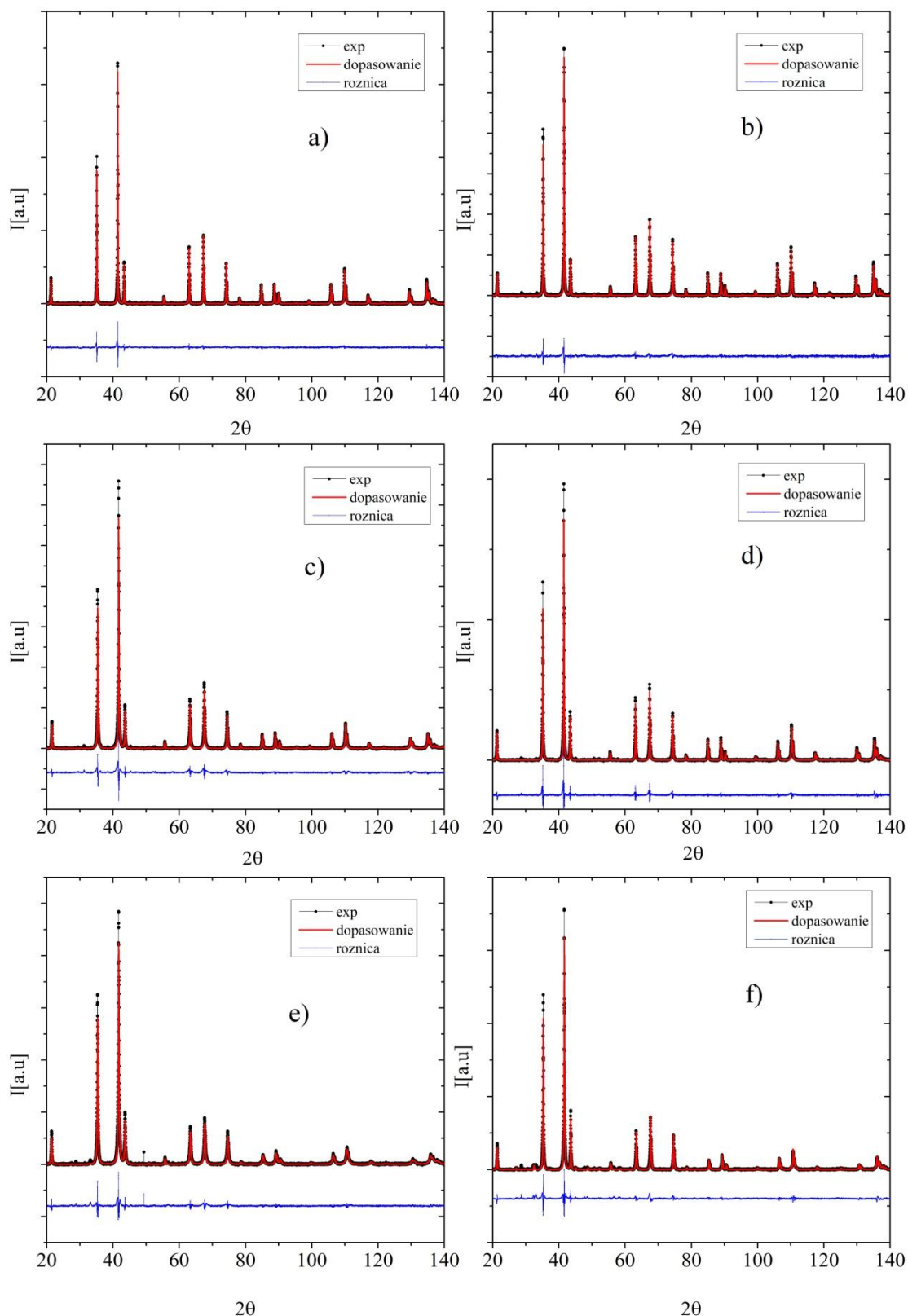
o obecności obcej fazy. W przypadku próbek z $x = 0.80$ oraz $x = 1.00$ występują dodatkowe niskokątowe linie świadczące o obecności obcej fazy krystalograficznej. Identyfikacji tych linii dokonano z wykorzystaniem krystalograficznej bazy danych Empyrean oraz HighScore PLUS. Dane otrzymane z dopasowania zestawiono w tab. 8. i 9., a do opisu wykorzystano parametry charakteryzujące komórkę elementarną oznaczone klasycznie przez $a(x)$ oraz $V(x)$, a także parametr opisujący jakość dopasowania oznaczony przez χ^2 . Pozostałymi parametrami użytymi w tabelach są: parametry UVW , służące do oszacowania szerokości połówkowej w funkcji Caligottiego Pseudo-Vigota, parametr $B[\text{\AA}^2]$ opisujący wychylenie poszczególnych atomów z położenia równowagi, który stanowi pewnego rodzaju miarę nieporządku oraz obsadzenia atomowe oznaczające ilość atomów przypadających na poszczególne położenia krystalograficzne.

Na podstawie analizy dyfraktogramów związków $x = 0.80$ i 1.00 stwierdzono obecność obcych domieszek magnetycznych, ponadto $x = 1.00$ występuje w nadstrukturze MgCu_2 charakteryzującej się podwojonym parametrem komórki elementarnej oraz inną grupą punktową. Powstanie nadstruktury związane jest z defektowaniem w podsieci metali ziem rzadkich oraz metali przejściowych. Aby osiągnąć minimum energii przy nierównomiernym obsadzeniu pozycji atomowych następuje podwojenie parametru komórki elementarnej oraz zmiana symetrii z wyższej na niższą.

Rys. 34. przedstawia zmiany parametru komórki elementarnej oraz jej objętości wraz z podstawianiem kobaltu przez nikiel. Wzrost zawartości niklu w badanym szeregu spowodował spadek wartości $a(x)$ oraz $V(x)$. Zachowanie to może wynikać z faktu, iż nikiel posiada mniejszy promień atomowy niż kobalt ($r_{\text{Co}} = 1.67 \text{\AA}$, $r_{\text{Ni}} = 1.62 \text{\AA}$). Charakter zmian $a(x)$ wskazuje na spełnienie prawa Vegarda za wyjątkiem próbki bazowej. Możliwą przyczyną takiego zachowania mogą być naprężenia powstałe podczas procesu stapiania lub efekty magnetoobjętościowe [47]. Badania magnetyczne (przebieg magnetyzacji $M_{\text{FC}}(T)$ oraz $M_{\text{ZFC}}(T)$) wykazały, że związek bazowy posiada w temperaturze 300.6 K przejście fazowe para-ferromagnetyk co oznacza, że pomiar dyfrakcyjny odbywał się w stanie częściowego uporządkowania magnetycznego. Związki RCO_2 wykazują olbrzymią magnetostrykcję w stanie ferromagnetycznym [92]. Podobny rezultat w postaci odstępstwa od prawa Vegarda został otrzymany w pracy [47], gdzie przedmiotem badań był szereg $\text{Gd}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$. Dla związków, które w trakcie pomiaru znajdowały się w stanie ferromagnetycznym zaobserwowano znaczne odstępstwa od prawa Vegarda, podczas gdy dla związków będących w stanie paramagnetycznym w trakcie pomiarów XRD obserwuje się liniowy charakter zmian wraz z podstawianiem kobaltu przez nikiel.

Próbka	$a[\text{\AA}]$	$V[\text{\AA}^3]$	U	V	W	χ^2	Udział obcej fazy
$x = 0.00$	7.256	382.067	0.021	-0.034	0.043	2.99	nie
	Pozycje Wyckoff'a		Obsadzenie		B		
	$Gd(8b)$		Teoretyczne 0.400	Wyznaczone 0.407	0.207		
	$Tb(8b)$		0.600	0.593	0.207		
	$Co(16c)$		1.000	0.999	0.220		
$x = 0.05$	$a[\text{\AA}]$	$V[\text{\AA}^3]$	U	V	W	χ^2	Udział obcej fazy
	7.228	377.640	0.010	-0.014	0.018	3.11	nie
	Pozycje Wyckoff'a		Obsadzenie		B		
	$Gd(8b)$		Teoretyczne 0.400	Wyznaczone 0.399	0.885		
	$Tb(8b)$		0.600	0.598	0.885		
	$Co(16c)$		0.950	0.940	0.602		
	$Ni(16c)$		0.050	0.060	0.602		
$x = 0.10$	$a[\text{\AA}]$	$V[\text{\AA}^3]$	U	V	W	χ^2	Udział obcej fazy
	7.223	376.873	0.017	-0.015	0.013	2.74	nie
	Pozycje Wyckoff'a		Obsadzenie		B		
	$Gd(8b)$		Teoretyczne 0.400	Wyznaczone 0.401	0.827		
	$Tb(8b)$		0.600	0.599	0.827		
	$Co(16c)$		0.900	0.897	0.520		
	$Ni(16c)$		0.100	0.103	0.520		
$x = 0.15$	$a[\text{\AA}]$	$V[\text{\AA}^3]$	U	V	W	χ^2	Udział obcej fazy
	7.221	376.563	0.038	-0.018	0.028	3.99	nie
	Pozycje Wyckoff'a		Obsadzenie		B		
	$Gd(8b)$		Teoretyczne 0.400	Wyznaczone 0.397	0.698		
	$Tb(8b)$		0.600	0.603	0.698		
	$Co(16c)$		0.850	0.844	1.060		
	$Ni(16c)$		0.150	0.156	1.060		
$x = 0.50$	$a[\text{\AA}]$	$V[\text{\AA}^3]$	U	V	W	χ^2	Udział obcej fazy
	7.211	375.024	0.007	-0.013	0.013	5.08	nie
	Pozycje Wyckoff'a		Obsadzenie		B		
	$Gd(8b)$		Teoretyczne 0.400	Wyznaczone 0.401	0.364		
	$Tb(8b)$		0.600	0.601	0.364		
	$Co(16c)$		0.500	0.498	0.265		
	$Ni(16c)$		0.500	0.501	0.265		
$x = 0.80$	$a[\text{\AA}]$	$V[\text{\AA}^3]$	U	V	W	χ^2	Udział obcej fazy
	7.201	373.505	0.004	-0.021	0.09	3.28	Tak
	Pozycje Wyckoff'a		Obsadzenie		B		SiO_2 (~0.5%) $Gd_{40}Tb_{60}$ (3.5%)
	$Gd(8b)$		Teoretyczne 0.400	Wyznaczone 0.397	2.400		
	$Tb(8b)$		0.600	0.612	2.400		
	$Co(16c)$		0.200	0.201	2.400		
	$Ni(16c)$		0.800	0.798	2.400		

Tab. 8. Dane krystalograficzne otrzymane metodą analizy Rietvelda dla szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$.



Rys. 33. Dyfraktogramy poszczególnych związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$. Linia czarna przedstawia widmo eksperymentalne, linią czerwoną zaznaczono dopasowanie, zaś linia niebieska jest różnicą pomiędzy widmem eksperymentalnym a dopasowaniem a) $x = 0.05$ b) $x = 0.10$ c) $x = 0.15$ d) $x = 0.50$ e) $x = 0.80$ f) $x = 1.00$.

$x = 1.00$	$a[A]$	$V[A^3]$	U	V	W	χ^2	$Udział\ obcej\ fazy$
	14.380	2973.559	0.037	-0.030	0.045	4.34	tak
	Pozycje Wyckoff'a		Obsadzenie		B		
			Teoretyczne	Wyznaczone			
	$Gd1(4a)$		0.400	0.400	0.179		$Tb_2O_3\ (9.8\%)$ $TbNi(7.2\%)$
	$Gd2(4b)$		0.400	0.400	0.179		
	$Gd3(16e)$		0.400	0.400	0.179		
	$Gd4(16e)$		0.400	0.400	0.179		
	$Gd5(24g)$		0.400	0.400	0.179		
	$Tb1(4a)$		0.600	0.600	0.179		
	$Tb2(4b)$		0.600	0.600	0.179		
	$Tb3(16e)$		0.600	0.600	0.179		
	$Tb4(16e)$		0.600	0.600	0.179		
	$Tb5(24g)$		0.600	0.600	0.179		
	$Ni1(16e)$		1.000	1.000	0.179		
$Ni2(16e)$		1.000	1.000	0.179			
$Ni3(48h)$		1.000	1.000	0.179			
$Ni4(48h)$		1.000	1.000	0.179			

Tab. 9. Dane krystalograficzne otrzymane metodą analizy Rietvelda dla szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Ni_2$.

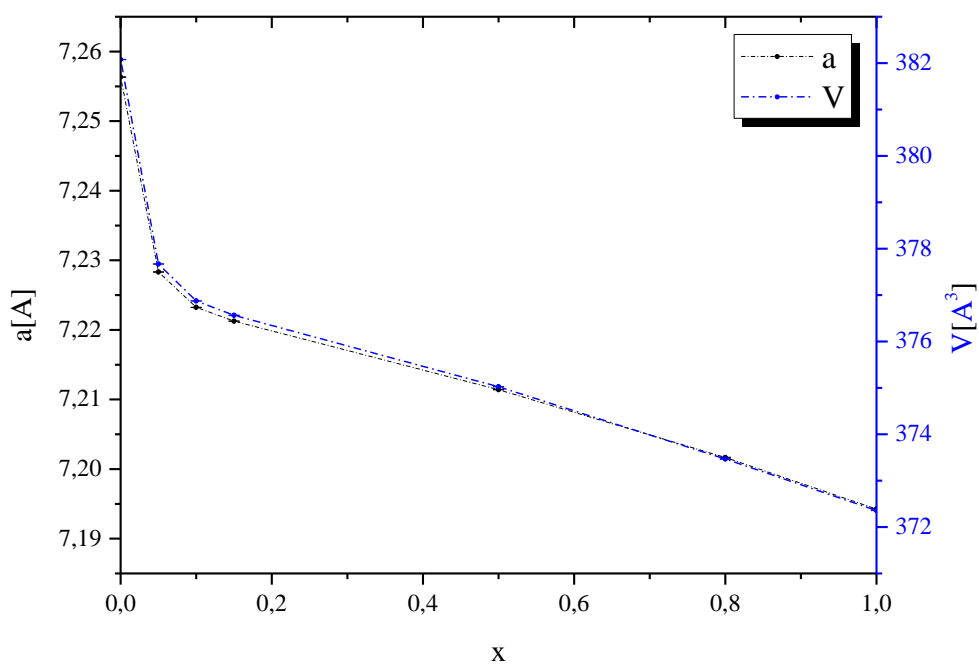


Fig. 34. Zmiany parametru komórki elementarnej oraz objętości związków z szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$.

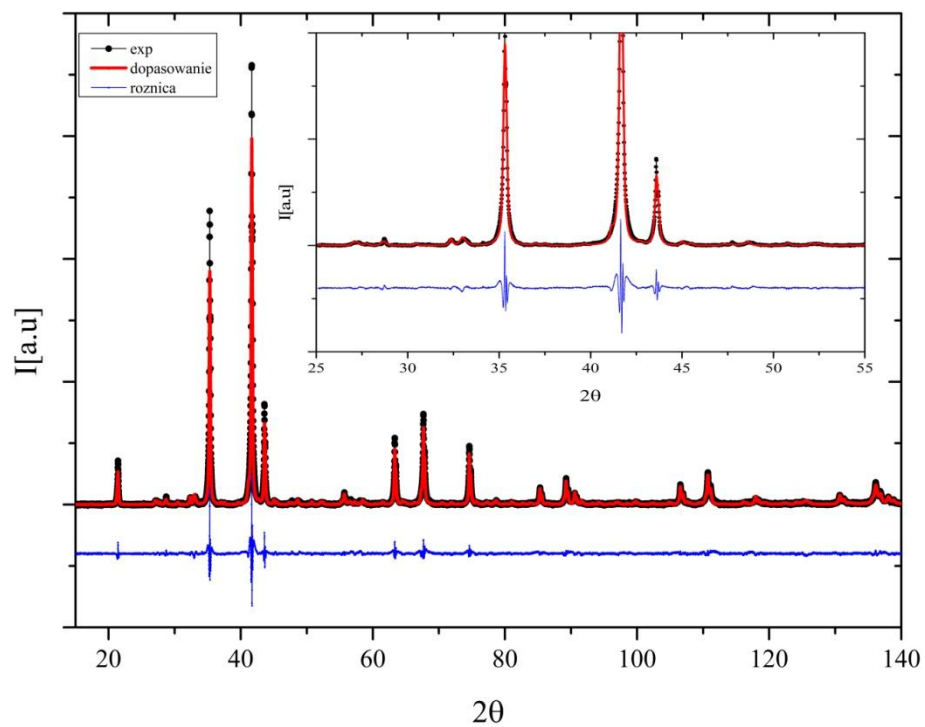
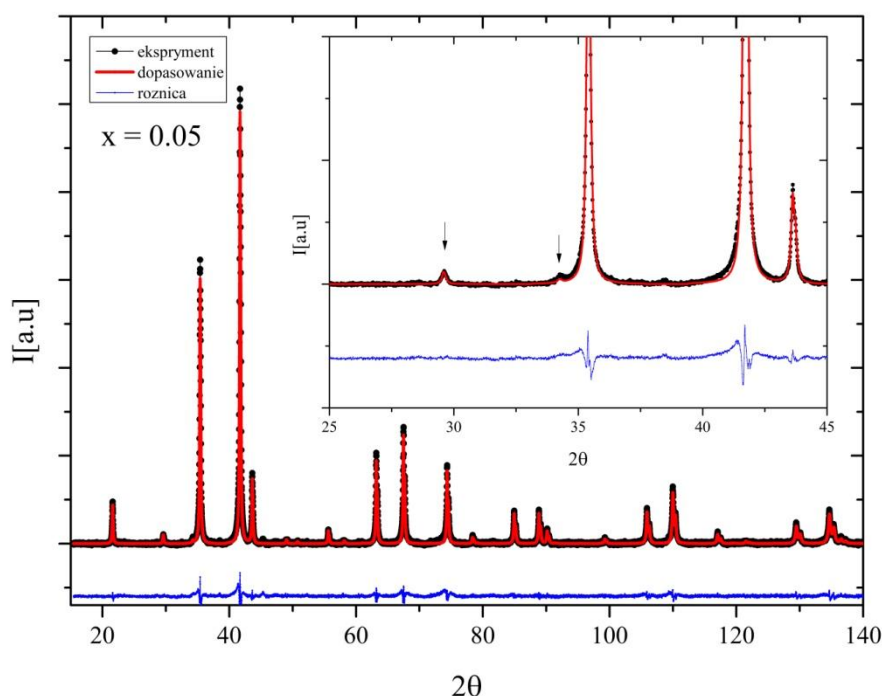


Fig. 35. Dyfraktogram $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Ni_2$. W powiększeniu widać niskokątowe linie należące do Tb_2O_3 , $GdNi$.

6.1.2. Struktura krystaliczna związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$, gdzie $x = 0.00, 0.05$ oraz 0.10 .

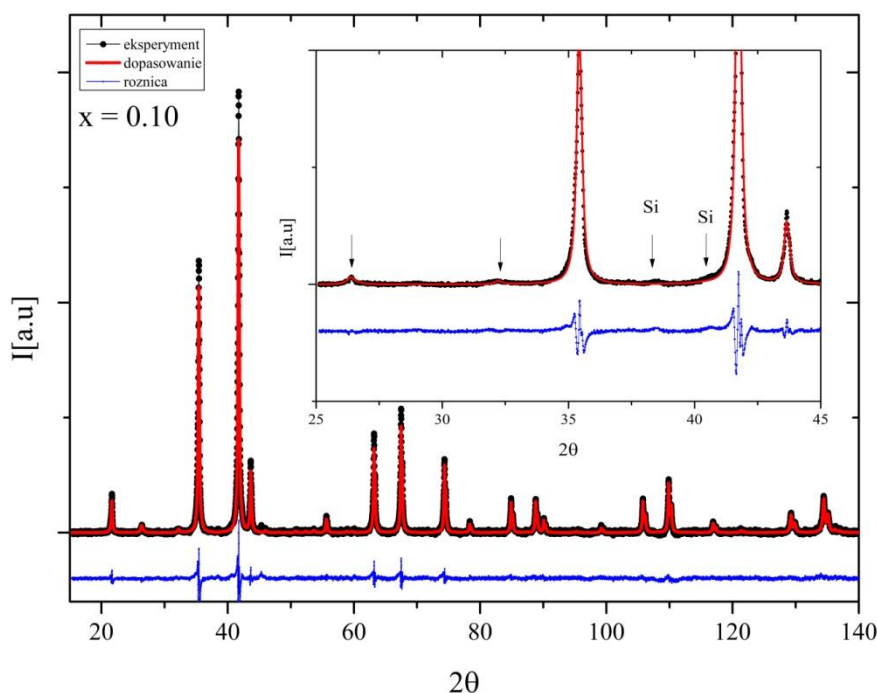
Do analizy struktury badanych związków wykorzystano siedemnaście refleksów pochodzących od struktury $MgCu_2$. Linie dyfrakcyjne pochodziły z przedziału kąтового od 20 do 140 stopni, a ich symbole hkl to: 111, 200, 311, 222, 331, 422, 511, 440, 620, 533, 622, 642, 553, 800, 822, 751, 622. Do analizy szerokości linii posłużono się zmodyfikowaną funkcją Caligottiego Pseudo-Vigota.

Rys. 36. przedstawia dyfraktogram dla próbki z $x = 0.05$. Przebadany materiał w głównej mierze zawiera pożądaną fazę $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Si_{0.05})_2$ o strukturze krystalicznej $MgCu_2$ ($Fd3m$) oraz pewną domieszkę obcej fazy, o czym świadczy obecność dodatkowych niskokątowych linii dyfrakcyjnych. W oparciu o bazę danych HighScore zidentyfikowano owe wtrącenia jako tlenek terbu TbO_2 oraz w niewielkiej ilości krzem, którego z powodu słabych intensywności linii dyfrakcyjnych nie udało się dopasować w oparciu o analizę Rietvelda. Tlenek terbu znalazł się w badanej próbce najprawdopodobniej podczas preparatyki próbki do pomiarów rentgenowskich.



Rys. 36. Dyfraktogram związku $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Si_{0.05})_2$. Górna ramka zawiera powiększenie wraz z zaznaczonymi dodatkowymi liniami dyfrakcyjnymi.

Na rys. 27. przedstawiono dyfraktogram związku z $x = 0.10$. Podobnie jak w przypadku $x = 0.05$ ustalono, że badany materiał w głównej mierze zawiera $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Si_{0.10})_2$. Niewielka ilość dodatkowych linii świadczy o powstałym dodatkowym wtrąceniu niepożądaną fazę. Związek ten udało się zidentyfikować oraz dopasować metodą analizy Rietvela.



Rys. 37. Dyfraktogram związku $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Si_{0.10})_2$. Górna ramka zawiera powiększenie wraz z zaznaczonymi dodatkowymi liniami dyfrakcyjnymi.

Zgodnie z oczekiwaniami, parametr komórki elementarnej w szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$ maleje wraz ze wzrostem domieszki krzemu. Atomy krzemu posiadają mniejszy promień atomowy w porównaniu z atomami kobaltu. Pomiary magnetyzacji w funkcji temperatury $M_{FC}(T)$ i $M_{ZFC}(T)$ oraz pomiary podatności w funkcji temperatury $\chi_{AC}(T)$ wykazały, że związek z $x = 0.05$ posiada magnetyczne przejście fazowe $T_C = 299K$. Odstępstwo to może więc być związane z efektami magnetoobjętościowymi. Parametry dotyczące struktury krystalicznej zebrano w tab. 10.

<i>Próbka</i>	$a[\text{\AA}]$	$V[\text{\AA}^3]$	u	v	w	χ^2	<i>Udział obcej fazy</i>
$x = 0.00$	7.256	282.076	0.021	-0.034	0.043	2.99	<i>nie</i>
	<i>Pozycje Wyckoff'a</i>		<i>Obsadzenie</i>		<i>B</i>		
	<i>Gd(8b)</i>		<i>Teoretyczne</i> 0.400	<i>Wyznaczone</i> 0.407	0.207		
	<i>Tb(8b)</i>		0.600	0.593	0.207		
	<i>Co(16c)</i>		1.000	0.999	0.220		
$x = 0.05$	$a[\text{\AA}]$	$V[\text{\AA}^3]$	U	V	W	χ^2	<i>Udział obcej fazy</i>
	7.232	281.078	0.023	-0.013	0.027	2.48	<i>tak</i>
	<i>Pozycje Wyckoff'a</i>		<i>Obsadzenie</i>		<i>B</i>		
	<i>Gd(8b)</i>		<i>Teoretyczne</i> 0.400	<i>Wyznaczone</i> 0.402	0.300		<i>Si</i> <i>TbO₂ – 1.5% wag</i>
	<i>Tb(8b)</i>		0.600	0.598	0.300		
	<i>Co(16c)</i>		0.950	0.954	0.150		
	<i>Si(16c)</i>		0.050	0.060	0.150		
$x = 0.10$	$a[\text{\AA}]$	$V[\text{\AA}^3]$	U	V	W	χ^2	<i>Udział obcej fazy</i>
	7.241	379.660	0.058	-0.051	0.032	3.48	<i>tak</i>
	<i>Pozycje Wyckoff'a</i>		<i>Obsadzenie</i>		<i>B</i>		
	<i>Gd(8b)</i>		<i>Teoretyczne</i> 0.400	<i>Wyznaczone</i> 0.401	0.360		<i>Si</i> <i>GdO₂ – 9% wag</i>
	<i>Tb(8b)</i>		0.600	0.599	0.360		
	<i>Co(16c)</i>		0.900	0.897	0.240		
	<i>Si(16c)</i>		0.100	0.103	0.240		

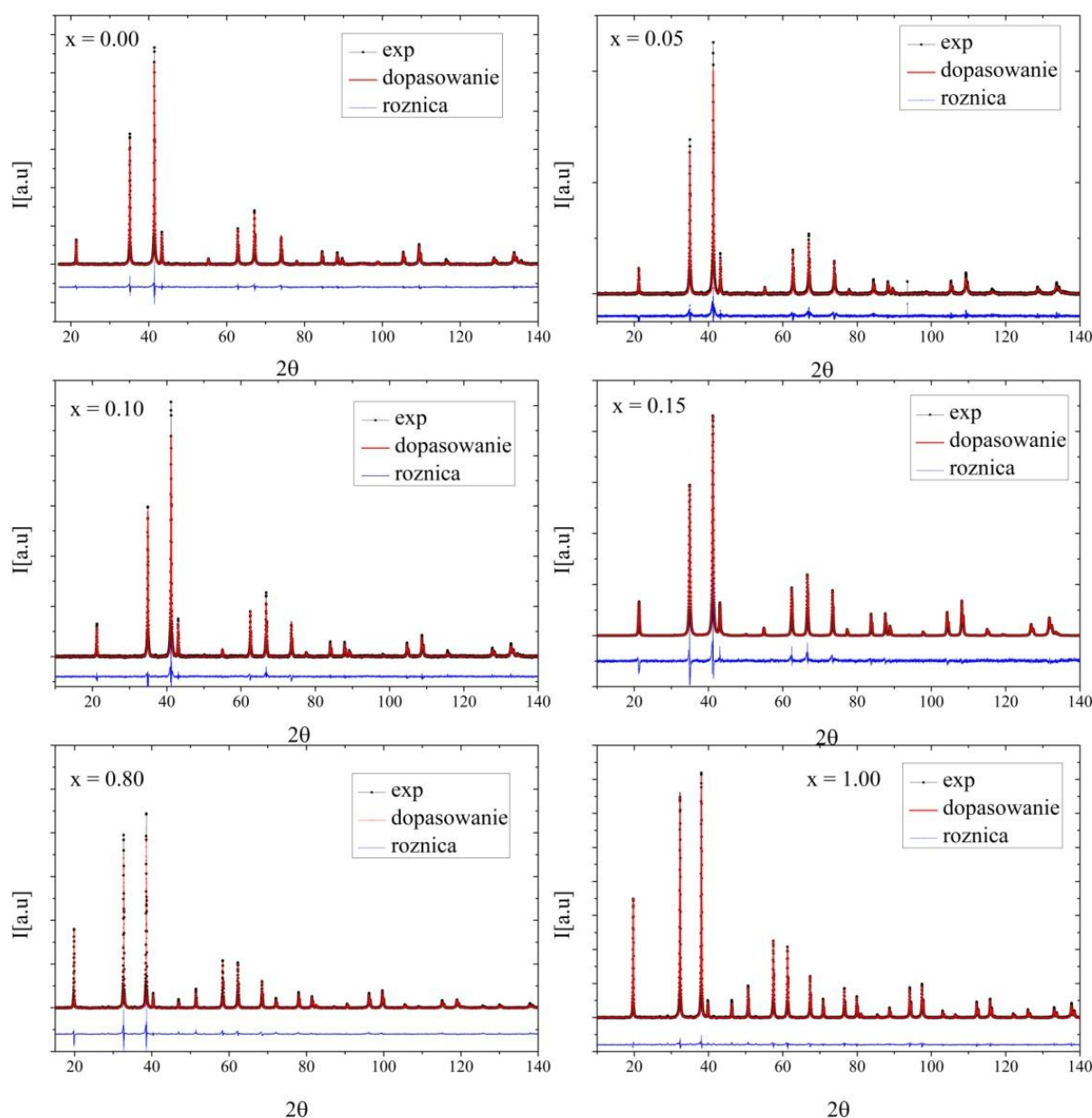
Tab.10. Dane krystalograficzne dotyczące $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$.

6.1.3. Struktura krystaliczna związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$,

gdzie $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.80, 1.00$.

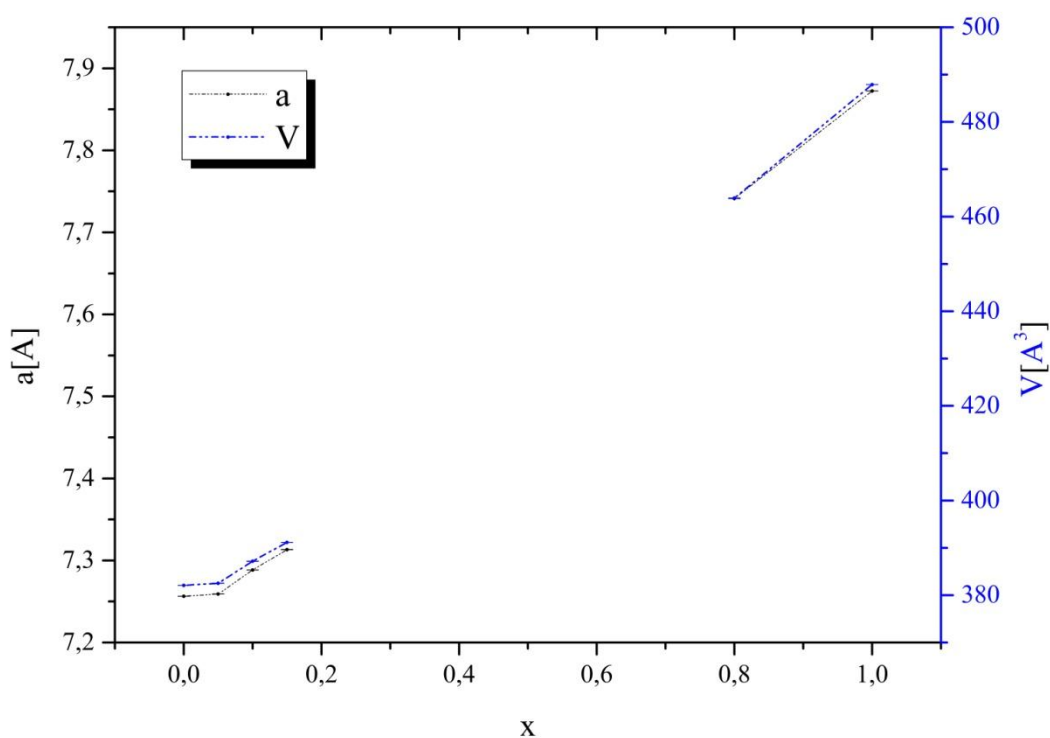
Do analizy struktury badanych związków wykorzystano siedemnaście refleksów pochodzących od struktury $MgCu_2$. Linie dyfrakcyjne pochodziły z przedziału kąтового od 20 do 140 stopni, a ich symbole hkl to: $111, 200, 311, 222, 331, 422, 511, 440, 620, 533, 622, 642, 553, 800, 822, 751, 622$. Analizę szerokości połówkowej linii dyfrakcyjnych dokonano w oparciu o funkcje Caligottiego Pseudo-Vigota.

Rys. 38. przedstawia dyfraktogramy uzyskane dla wszystkich badanych związków.



Rys. 38. Dyfraktogramy związków z szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$.

Badania potwierdziły, że związki z podstawnikami $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.80, 1.00$ wykrywały w strukturze $MgCu_2$ ($Fd3m$). W otrzymanych związkach nie stwierdzono obecności niepożądanych obcych faz poza próbką z $x = 0.15$, gdzie stwierdzono niewielką ilość Gd_2Co_{17} . Wraz ze wzrostem koncentracji chemicznej glinu w badanym szeregu zaobserwowano wzrost wartości komórki elementarnej $a(x)$, podobnie jak w przypadku innych przedstawicieli $RE(Co_{1-x}Al_x)_2$ [93], co spowodowane jest większym promieniem atomowym Al w stosunku do atomów Co . Zmiany zależności parametru komórki elementarnej od koncentracji glinu przedstawiono na rys. 39. Podobnie jak w przypadku badanego szeregu z niklem $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$ dla niskich podstawników Al zaobserwowano nieznaczne odstępstwa od prawa Vegarda, co może być spowodowane efektami magneto-objętościowymi, gdyż związki z $x = 0.05$ i $x = 0.10$ podczas badania rentgenowskiego znajdowały się w stanie uporządkowania magnetycznego ($T_C = 324K$ dla $x = 0.05Al$ oraz $T_C = 317K$ dla $x = 0.10Al$). Dane krystalograficzne zebrano w tab. 11.



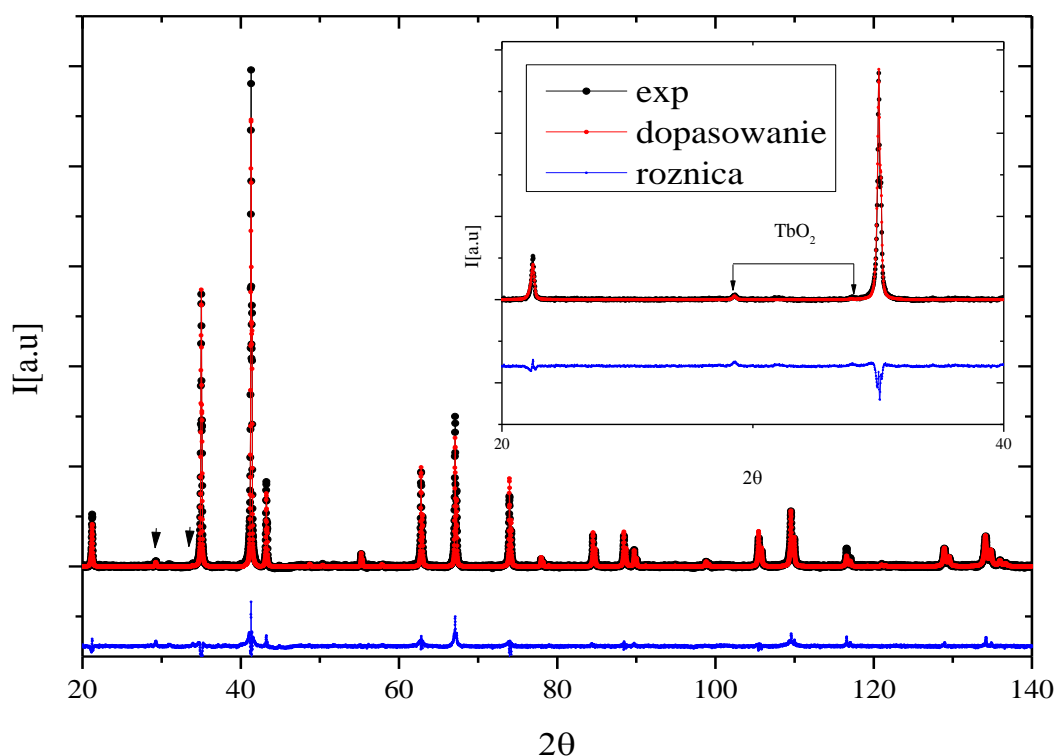
Rys. 39. Zmiany parametrów komórki elementarnej dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$.

Próbka	$a[\text{\AA}]$	$V[\text{\AA}^3]$	u	v	w	χ^2	Wielofazowość
$x = 0.00$	7.256	382.077	0.021	-0.034	0.043	2.99	nie
	Pozycje Wyckoff'a		Obsadzenie		B		
	$Gd(8b)$		Teoretyczne 0.400	Wyznaczone 0.407	0.207		
	$Tb(8b)$		0.600	0.593	0.207		
	$Co(16c)$		1.000	0.999	0.220		
$x = 0.05$	$a[\text{\AA}]$	$V[\text{\AA}^3]$	U	V	W	χ^2	Wielofazowość
	7.2591	382.528	0.037	-0.103	0.109	3.80	nie
	Pozycje Wyckoff'a		Obsadzenie		B		
	$Gd(8b)$		Teoretyczne 0.400	Wyznaczone 0.400	0.151		
	$Tb(8b)$		0.600	0.600	0.151		
	$Co(16c)$		0.950	0.950	0.151		
	$Al(16c)$		0.050	0.050	0.151		
$x = 0.10$	$a[\text{\AA}]$	$V[\text{\AA}^3]$	U	V	W	χ^2	Udział obcej fazy
	7.2591	387.163	0.007	-0.029	0.029	3.96	nie
	Pozycje Wyckoff'a		Obsadzenie		B		
	$Gd(8b)$		Teoretyczne 0.400	Wyznaczone 0.400	0.387		
	$Tb(8b)$		0.600	0.600	0.387		
	$Co(16c)$		0.900	0.900	0.001		
	$Al(16c)$		0.100	0.101	0.001		
$x = 0.15$	$a[\text{\AA}]$	$V[\text{\AA}^3]$	U	V	W	χ^2	Udział obcej fazy
	7.313	391.148	0.047	-0.097	0.052	4.74	tak
	Pozycje Wyckoff'a		Obsadzenie		B		
	$Gd(8b)$		Teoretyczne 0.400	Wyznaczone 0.400	0.151		$Gd_2Co_{17}(1.2\%)$
	$Tb(8b)$		0.600	0.600	0.151		
	$Co(16c)$		0.850	0.850	0.151		
	$Al(16c)$		0.150	0.150	0.151		
$x = 0.80$	$a[\text{\AA}]$	$V[\text{\AA}^3]$	U	V	W	χ^2	Udział obcej fazy
	7.745	463.926	0.022	-0.048	0.048	4.84	nie
	Pozycje Wyckoff'a		Obsadzenie		B		
	$Gd(8b)$		Teoretyczne 0.400	Wyznaczone 0.400	0.074		
	$Tb(8b)$		0.600	0.600	0.074		
	$Co(16c)$		0.200	0.200	0.303		
	$Al(16c)$		0.800	0.800	0.303		
$x = 1.00$	$a[\text{\AA}]$	$V[\text{\AA}^3]$	U	V	W	χ^2	Udział obcej fazy
	7.872	487.881	0.004	-0.007	0.010	2.25	nie
	Pozycje Wyckoff'a		Obsadzenie		B		
	$Gd(8b)$		Teoretyczne 0.400	Wyznaczone 0.399	0.098		
	$Tb(8b)$		0.600	0.600	0.098		
	$Al(16c)$		1.000	0.998	0.009		

6.1.4. Struktura krystaliczna $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Fe_{0.05})_2$.

Do analizy struktury badanych związków wykorzystano siedemnaście refleksów pochodzących od struktury $MgCu_2$. Linie dyfrakcyjne pochodziły z przedziału kąтового od 20 do 140 stopni, a ich symbole hkl to: 111, 200, 311, 222, 331, 422, 511, 440, 620, 533, 622, 642, 553, 800, 822, 751, 622. Analizę szerokości połówkowej linii dyfrakcyjnych dokonano w oparciu o funkcje Caligottiego Pseudo-Vigota.

Na rys. 40. Przedstawiono dyfraktogram $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Fe_{0.05})_2$ wraz z dopasowaniem teoretycznym.



Rys. 40. Dyfraktogram związku $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Fe_{0.05})_2$.

Przeprowadzone badanie oraz analiza potwierdziły, że otrzymany związek wykrył się w głównej mierze w strukturze $C15$ ($Fd3m$), lecz próbka zawiera także śladowe ilości tlenku terbu TbO_2 , podobnie jak związek domieszkowany krzemem. Ilość zanieczyszczenia oszacowana poprzez dopasowanie znajduje się w granicy 0.8% obj. Otrzymane dane zebrane zostały w tab. 12.

<i>Próbka</i>	$a[\text{\AA}]$	$V[\text{\AA}^3]$	u	v	w	χ^2	<i>Udział obcej fazy</i>
$x = 0.00$	7.256	382.077	0.021	-0.034	0.043	2.99	<i>nie</i>
	<i>Pozycje Wyckoff'a</i>		<i>Obsadzenie</i>		<i>B</i>		
	<i>Gd(8b)</i>		<i>Teoretyczne</i>	<i>Wyznaczone</i>			
	<i>Tb(8b)</i>		0.400	0.407	0.207		
	<i>Co(16c)</i>		0.600	0.593	0.207		
		1.000	0.999	0.220			
$x = 0.05$	$a[\text{\AA}]$	$V[\text{\AA}^3]$	U	V	W	χ^2	<i>Udział obcej fazy</i>
	7.232	378.246	0.009	-0.020	0.023	5.66	<i>tak</i>
	<i>Pozycje Wyckoff'a</i>		<i>Obsadzenie</i>		<i>B</i>		
	<i>Gd(8b)</i>		<i>Teoretyczne</i>	<i>Wyznaczone</i>			<i>TbO₂ – 0.82% wag</i>
			0.400	0.400	0.440		
	<i>Tb(8b)</i>		0.600	0.600	0.440		
	<i>Co(16c)</i>		0.950	0.950	0.440		
<i>Fe(16c)</i>		0.050	0.046	0.440			

Tab.12. Dane krystalograficzne dotyczące $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Fe_x)_2$.

6.2. Struktura elektronowa związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}M_x)_2$,

gdzie $M = Ni, Si, Al, Fe$.

Struktura elektronowa związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}M_x)_2$ została wyznaczona z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronów z zakresu promieniowania rentgenowskiego (XPS, X-Ray Photoelectron Spectroscopy) przy użyciu wielofunkcyjnego spektrometru fotoelektronów PHIC 5700/66 firmy PHYSICAL ELECTRONICS. Źródłem promieniowania rentgenowskiego była lampa $Al K_{\alpha}$ (1486eV).

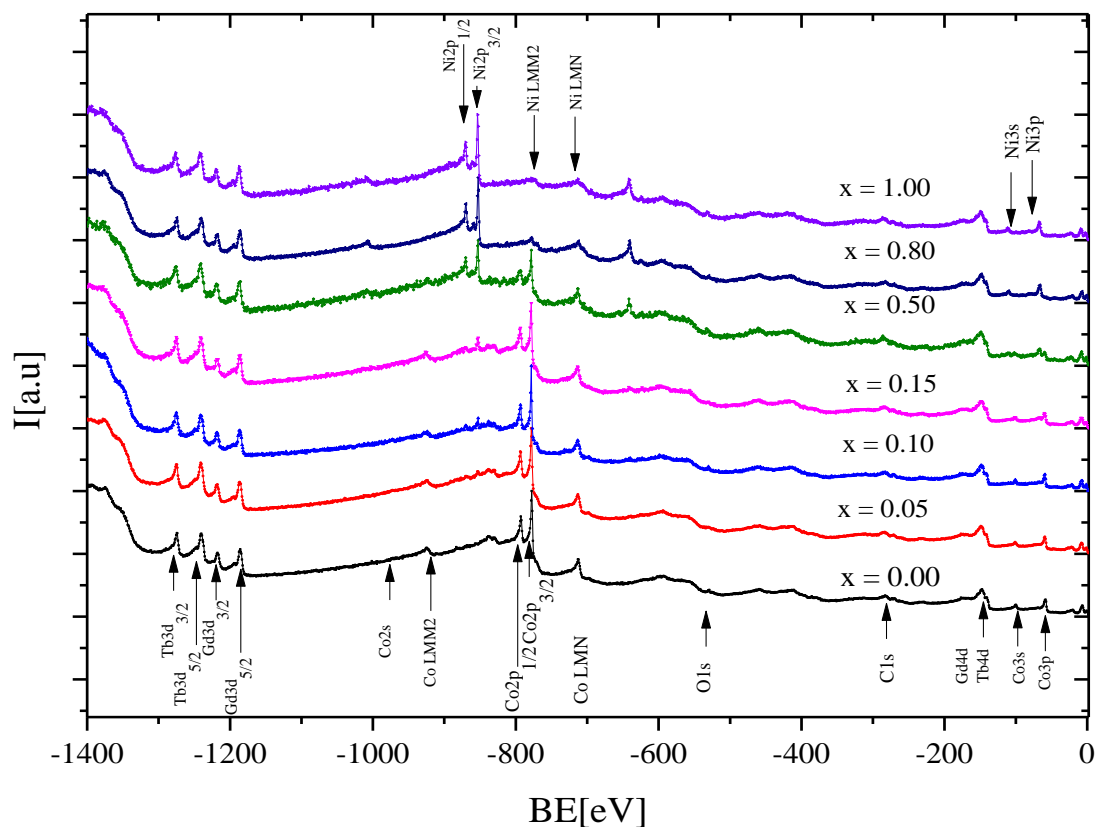
Wszystkie próbki zostały poddane badaniu XPS po przełamaniu ich w komorze łamiącej w warunkach ultra wysokiej próżni rzędu $10^{-9}Tr$. Umożliwiło to uzyskanie widm pochodzących z czystych powierzchni. Trzeba nadmienić, że w czasie pomiarów, które przeprowadzane są w takich warunkach (wysoka próżnia) istnieje pewne prawdopodobieństwo utleniania powierzchni, gdyż w komorze znajdują się gazy resztkowe, w tym tlen, z którymi powierzchnia próbki może oddziaływać. Utlenienie powierzchni wpływa na kształt widm XPS i jest zjawiskiem wysoce niepożądanym [72]. Wobec powyższego wszystkie widma nagrywane są w czasie wystarczającym do uzyskania dobrej statystyki, ale nie dłużej niż jest to potrzebne.

Wszystkie pomiary wykonano w temperaturze pokojowej w różnych zakresach energetycznych przy użyciu różnych rozdzielczości.

Widma przeglądowe w szerokim zakresie energii, tj. od 2eV do -1400eV z rozdzielczością energetyczną $dE = 0.80eV$ zostały wykorzystane do wyznaczenia składu chemicznego próbek oraz określenia ich stopnia czystości. Pasma walencyjne dla wszystkich próbek wyznaczono z dużą rozdzielczością energetyczną $dE = 0.025eV$ w zakresie od 2eV do -16eV. Widma poszczególnych pierwiastków wchodzących w skład chemiczny badanych próbek zbadane zostały z rozdzielczością $dE = 0.25eV$ w odpowiednich zakresach energetycznych. W ten sposób wyznaczono linie fotoemisyjne 2p Co oraz Ni, 4d Gd 4d Tb, a także linie fotoemisyjne 3s Co. Intensywność głównych linii fotoemisyjnych 3s Co oraz intensywność ich rozszczepienia multipletowego posłużyły do oszacowania spinowego momentu magnetycznego.

6.2.1. Struktura elektronowa $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$, gdzie $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.50, 0.80, 1.00$.

Na rys. 41. przedstawiono widma przeglądowe XPS dla szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$, $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.50, 0.80, 1.00$.

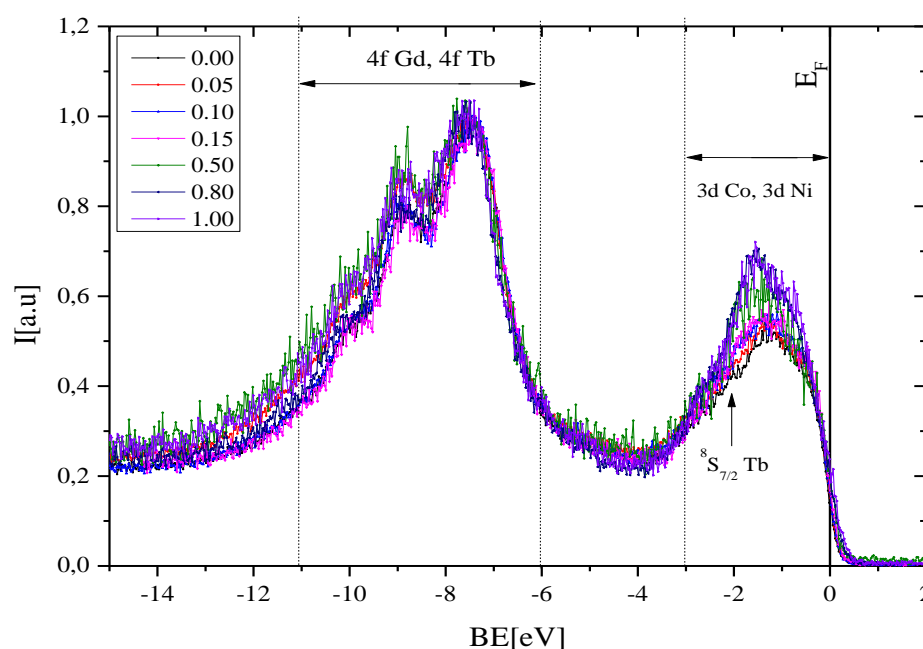


Rys. 41. Widmo przeglądowe XPS dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$.

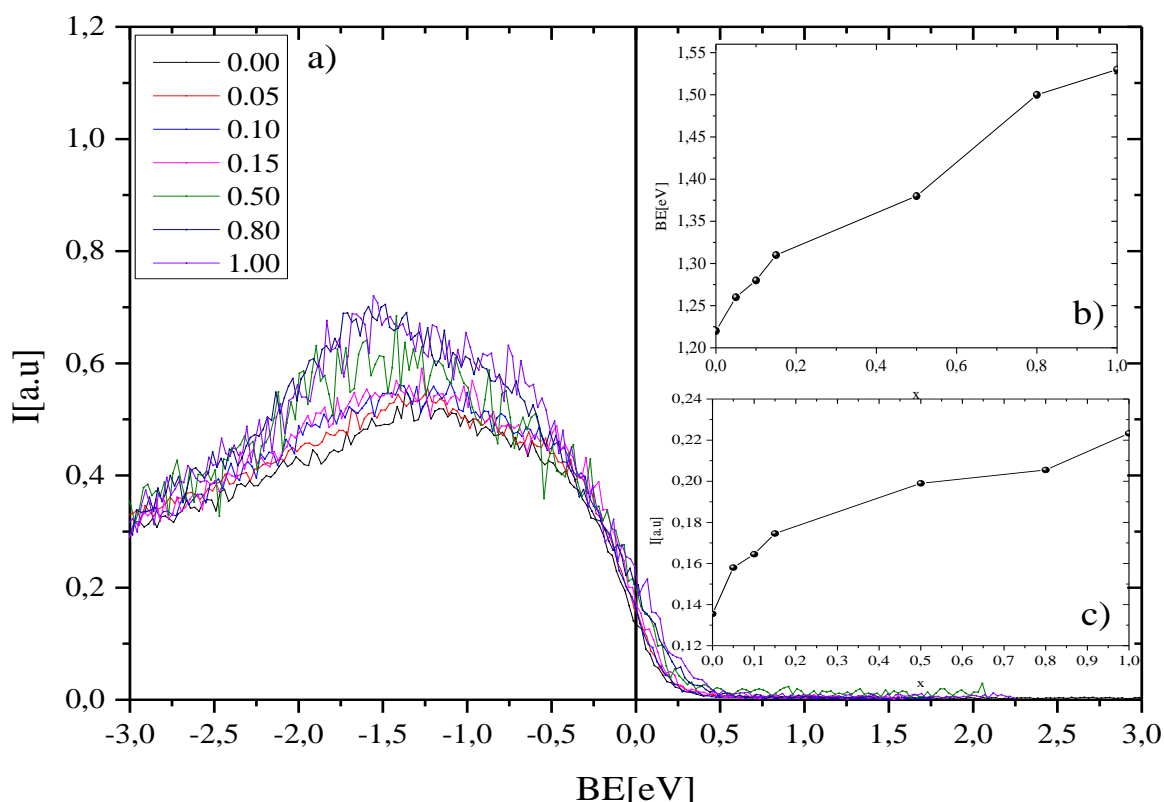
Otrzymane wyniki wykazują, że w każdej z badanych próbek występują pierwiastki nominalne oraz niewielkie ilości tlenu i węgla stwierdzone na podstawie obecności linii fotoemisyjnych $1s\ O$ i $1s\ C$. Udział tych pierwiastków nie przekroczył 5%. Wzrost stężenia niklu w badanym szeregu spowodował obniżenie intensywności stanów kobaltowych $2p\ Co$ na rzecz stanów niklowych $2p\ Ni$ aż do ich całkowitego zaniku w $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Ni_2$.

Pasma walencyjne próbek szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$ zostały przedstawione na rys. 42. W celu dokonania analizy otrzymane widma zostały znormalizowane do największej intensywności z zakresu od -7.0eV do -10.0eV odpowiadającej linii fotoemisyjnej stanów $4f$

Tb i *Gd*, gdyż teoretycznie wartości tych pierwiastków w badanych związkach pozostają stałe. Bazując na wynikach otrzymanych dla czystych pierwiastków gadolinu, terbu, kobaltu oraz niklu [66] można stwierdzić, że w zakresie -12.0eV do -6.0eV występują linie związane ze stanami $4f$ *Gd* oraz $4f$ *Tb*. Większa koncentracja atomów terbu powoduje, że jego stany $4f$ *Tb* są bardziej uwidocznione niż stany $4f$ *Gd*, a ich położenia zbliżone są do położenia linii dla czystych pierwiastków. Poszerzenie linii $4f$ dla $x = 0.05, 0.50$ i 0.80 spowodowane jest najprawdopodobniej utlenieniem. Jak wynika z rys. 5. okolice poziomu Fermiego (od -3.0eV do 2.0eV) zdominowane są przez stany $3d$ *Co* oraz $3d$ *Ni*. W czystym kobaltie, który posiada konfigurację $[\text{Ar}]3d74s2$, stany $3d$ ułożone są w przedziale energetycznym od -5eV do poziomu Fermiego (E_F) z maksimum w okolicy -0.8eV [67]. Podobna sytuacja zachodzi dla niklu o konfiguracji elektronowej $[\text{Ar}]3d84s2$, gdzie okolice E_F także zdominowane są przez elektrony $3d$. Maksimum intensywności przypada w ok. -1.0eV poniżej E_F . Odnosząc się do [66, 67] warto zauważyć, że w ok. -2.2eV dodatkowy wkład wnoszą stany $^8S_{7/2}$ związane z terbem. W związkach szeregu $\text{Gd}_{0.4}\text{Tb}_{0.6}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ przy podstawianiu kobaltu przez nikiel można by oczekiwać zmian zachodzących w okolicy poziomu Fermiego, a także na krawędzi Fermiego (0.0eV), głównie zmian intensywności, a także zmian stopnia hybrydyzacji związanych ze zmianą oddziaływań $5d(4d) - 3d$ oraz $3d - 3d$ (zmiany kształtu widma). Zmiany tego typu zostały odnotowane jak wynika z rys 43.



Rys. 42. Pasma walencyjne dla szeregu $\text{Gd}_{0.4}\text{Tb}_{0.6}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$.



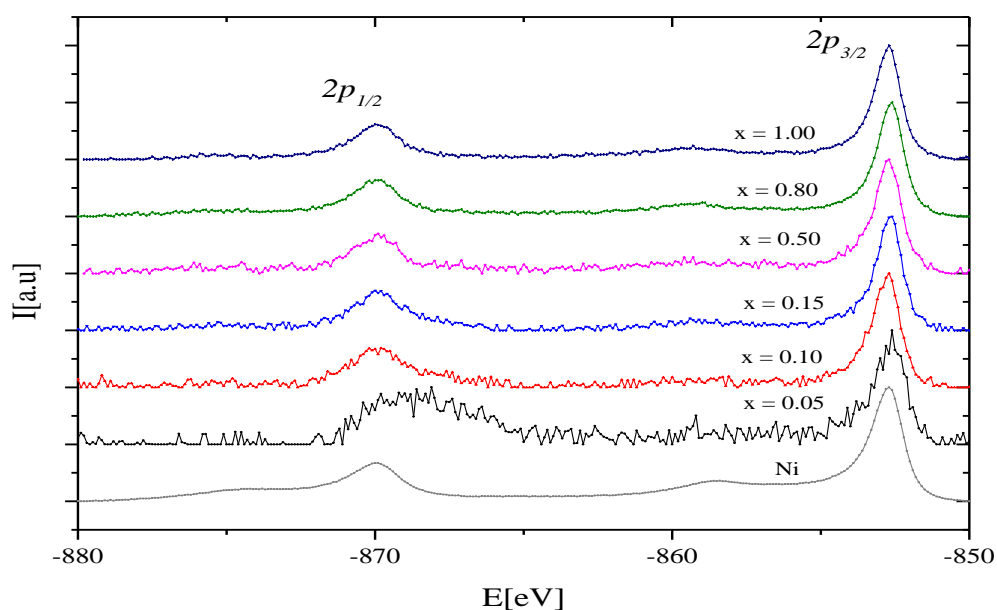
Rys. 43. a) Pasmo walencyjne dla związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$ w okolicy E_F . b) Zmiany położenia maksimum intensywności w okolicy poziomu Fermiego. c) Zmiany intensywności na krawędzi Fermiego.

Wzrost intensywności stanów w okolicy poziomu Fermiego oraz na krawędzi Fermiego spowodowany jest faktem, że atomy niklu posiadają jeden elektron walencyjny więcej w porównaniu z atomami kobaltu. Dodatkowo ze wzrostem stężenia niklu nastąpiło przesunięcie charakterystycznego maksimum intensywności występującego w okolicy -1.22eV dla związku bazowego, do -1.53eV dla $x = 1.00$. Przesunięcie to może świadczyć o zmianie stopnia hybrydyzacji stanów $3d\text{ Co}$, $3d\text{ Ni}$ i $4f\text{ Tb}$ ($^8S_{7/2}$) oraz dominacji stanów $3d\text{ Ni}$ nad stanami $3d\text{ Co}$.

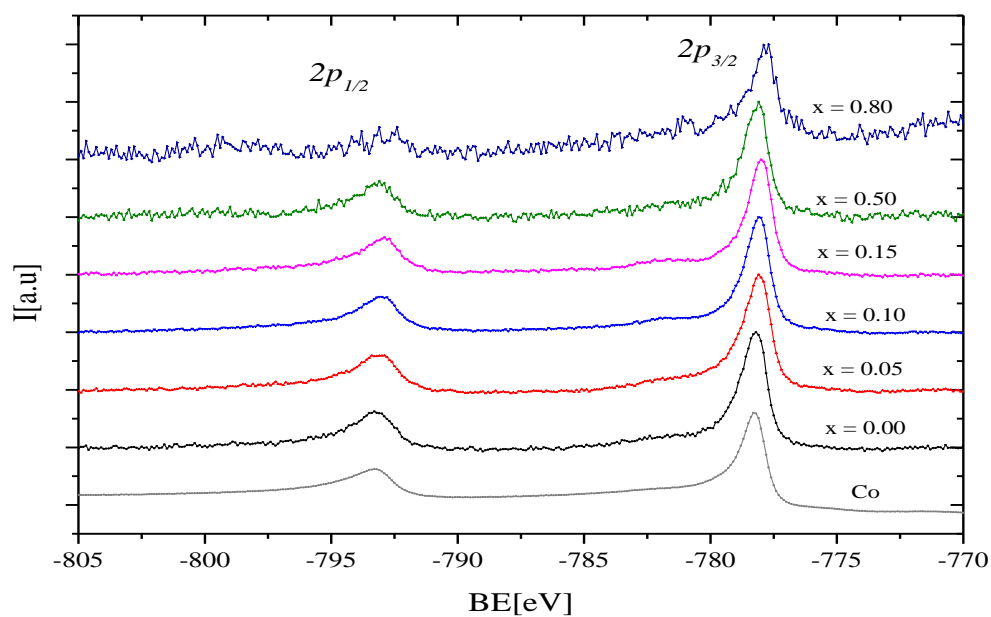
Linie fotoemisyjne pokazane na rys. 44. przedstawiają stany $2p_{1/2}$ oraz $2p_{3/2}\text{ Ni}$. W próbkach z podstawnikiem większym niż $x = 0.05$ zaobserwowano obecność słabej linii satelitarnej oddalonej o ok. -6eV od rdzeniowej linii $Ni2p_{3/2}$. Wynik ten sugeruje, że pasmo $3d$ niklu nie jest w pełni wypełnione i atomy niklu posiadać mogą niewielki moment magnetyczny. W przypadku $x = 0.05$ z powodu słabej statystyki trudno jednoznacznie stwierdzić obecność linii satelitarnych. Na słabą statystykę wpływa tutaj niewielka ilość

domieszki niklu. Położenie energetyczne tych linii jest takie samo jak w przypadku czystych pierwiastków *Ni*.

Linie rdzeniowe stanów $2p$ *Co* przedstawiono na rys. 45. Ze wzrostem stężenia niklu nie zaobserwowano przesunięć rdzeniowych linii $2p$ *Co*, ich położenia energetyczne są takie same jak dla czystych pierwiastków *Co*.

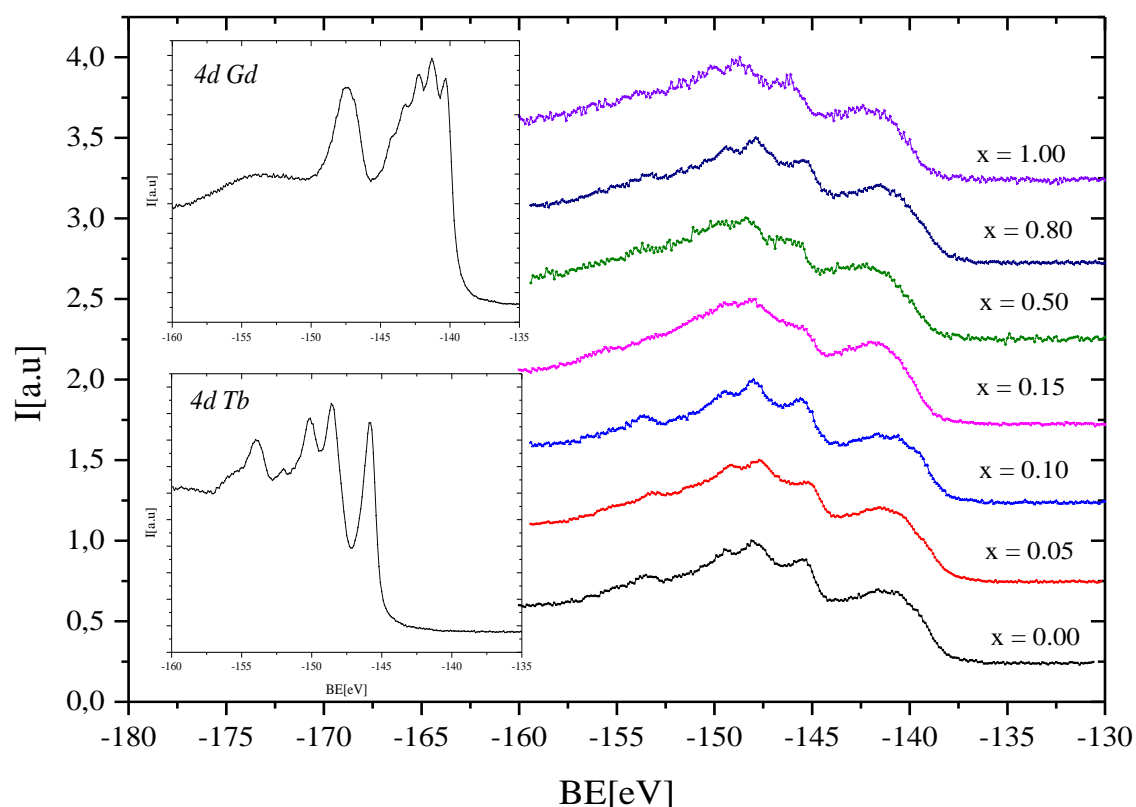


Rys. 44. Natężenie linii fotoemisyjnych stanów $2p_{1/2}$ i $2p_{3/2}$ *Ni* w szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$.



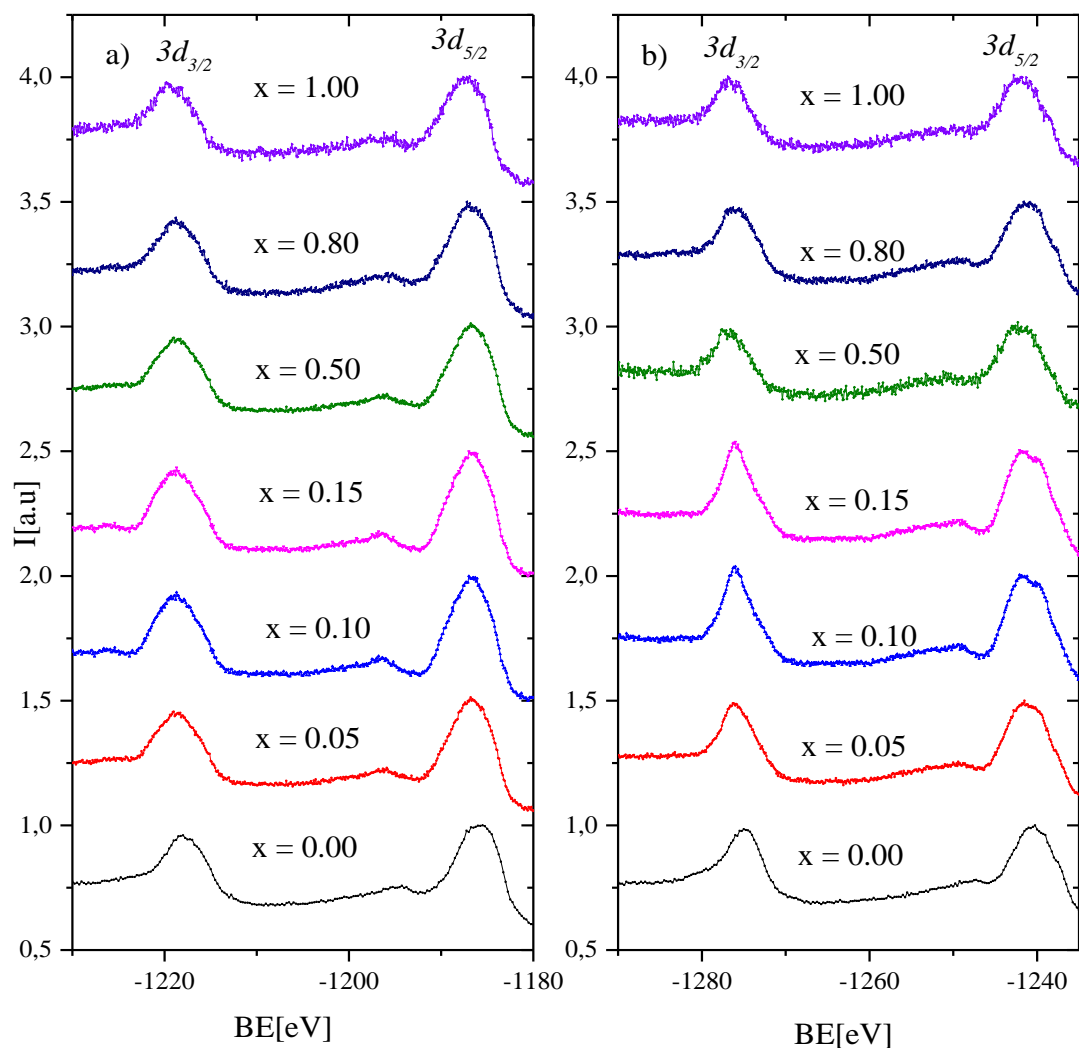
Rys. 45. Linie fotoemisyjne stanów $2p_{1/2}$ i $2p_{3/2}$ *Co* w $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$.

Na rys. 46. przedstawiono stany elektronowe $4d$ Gd oraz $4d$ Tb. Stany $4d$ czystych pierwiastków gadolinu oraz terbu manifestują się mnogością rozszczepionych linii fotoemisyjnych, spowodowanych sprzężeniem $L - S$ fotodziury oraz w połowie zapełnionego pasma $4f$ tych pierwiastków. Położenia stanów $4d$ Gd i $4d$ Tb znajdują się w przedziale energetycznym od -135eV do -160eV (patrz na rys. 46.). Stany te leżą bardzo blisko siebie i przekrywają się wzajemnie, co skutkuje poszerzeniem wszystkich linii.



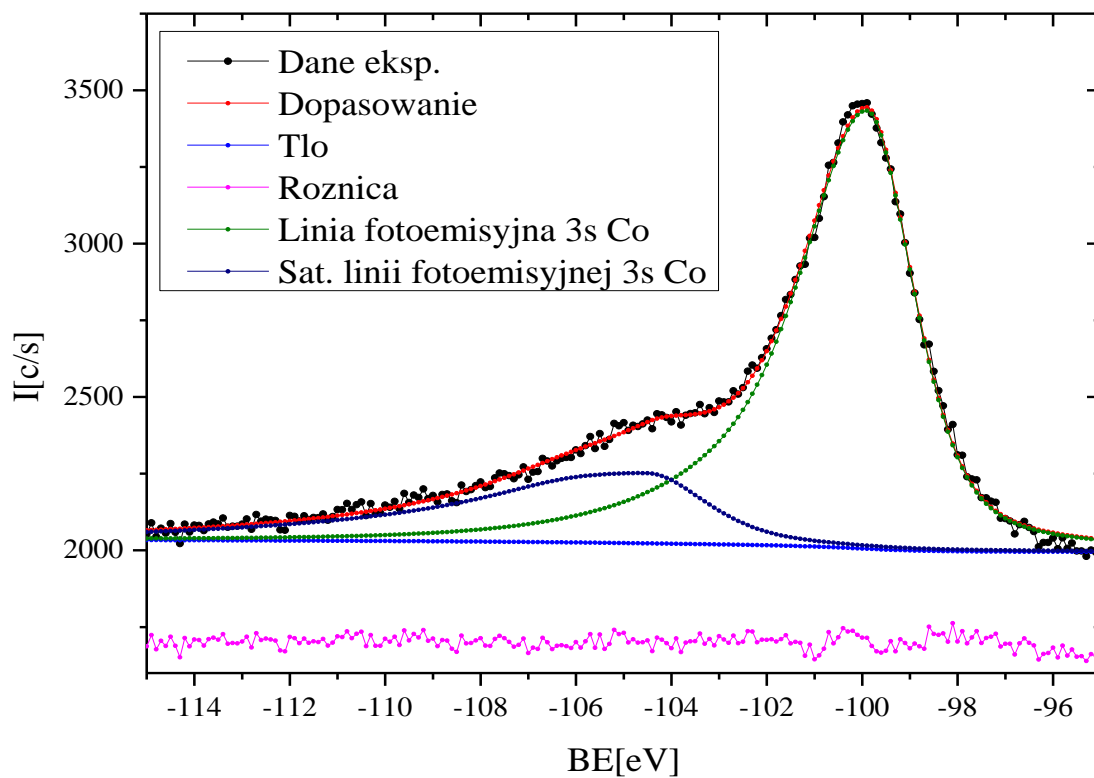
Rys. 46. Linie fotoemisyjne stanów $4d$ gadolinu i terbu w badanym szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$.
Lewy górný róg – stany $4d$ Gd, lewy dolny róg – stany $4d$ Tb.

Rys 47. przedstawia linie fotoemisyjne stanów $3d$ Gd oraz $3d$ Tb w postaci dubletów $3d_{5/2}$ i $3d_{3/2}$ powstałych w wyniku rozszczepienia spin-orbita dla szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$. Położenia tych linii dla związku bazowego, jak i dla pozostałych związków $Gd_{0.4}Tb(Co_{1-x}Ni_x)_2$ są takie same jak dla czystych pierwiastków Gd i Tb.

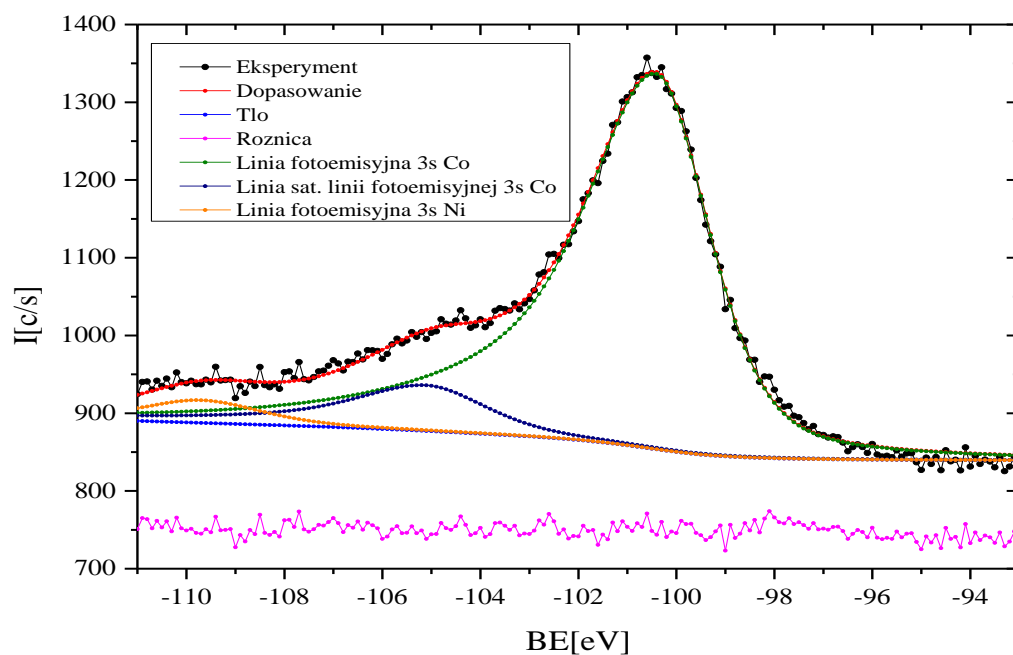


Rys. 47. Linie fotoemisyjne stanów $3d$ Gd i $3d$ Tb w szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$.

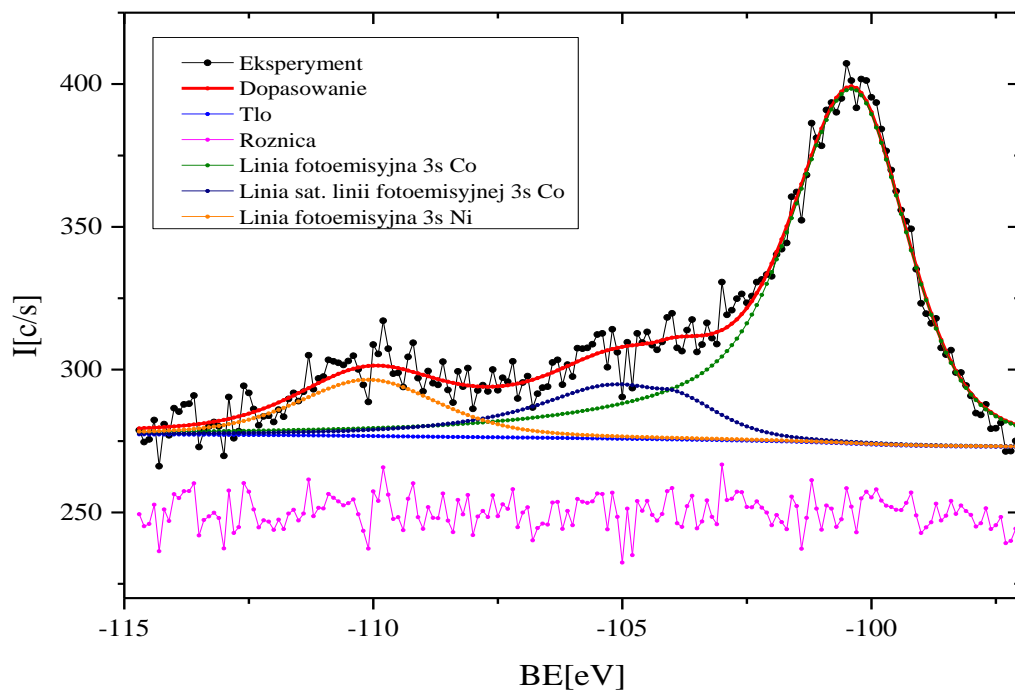
Stany elektronowe $3s$ żelaza, kobaltu oraz niklu mieszczą się w zakresie energetycznym od $-80eV$ do $-120eV$. Według danych literaturowych [84] położenia tych stanów występują przy energiach wynoszących $-92eV$, $-101eV$ i $-111eV$ odpowiednio dla Fe , Co i Ni . W związkach magnetycznych stany $3s$ ulegają rozszczepieniu multipletowemu [74]. Do oszacowania wartości spinowej liczby kwantowej, a na jej podstawie spinowego momentu magnetycznego atomów żelaza, kobaltu i niklu, posłużono się relacją (43), wykorzystującą stosunek intensywności rozszczepionej linii satelitarnej i głównej linii fotoemisyjnej $3s$. Intensywności te wyznaczono z wykorzystaniem oprogramowania MultiPak, które do dopasowywania wykorzystuje asymetryczną funkcję Gausowsko-Loretzowską. Funkcja ta opisana jest przez relację (80). Na rys. 48.-54. przedstawiono eksperymentalnie wyznaczone stany $3s$ Co i $3s$ Ni dla szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$.



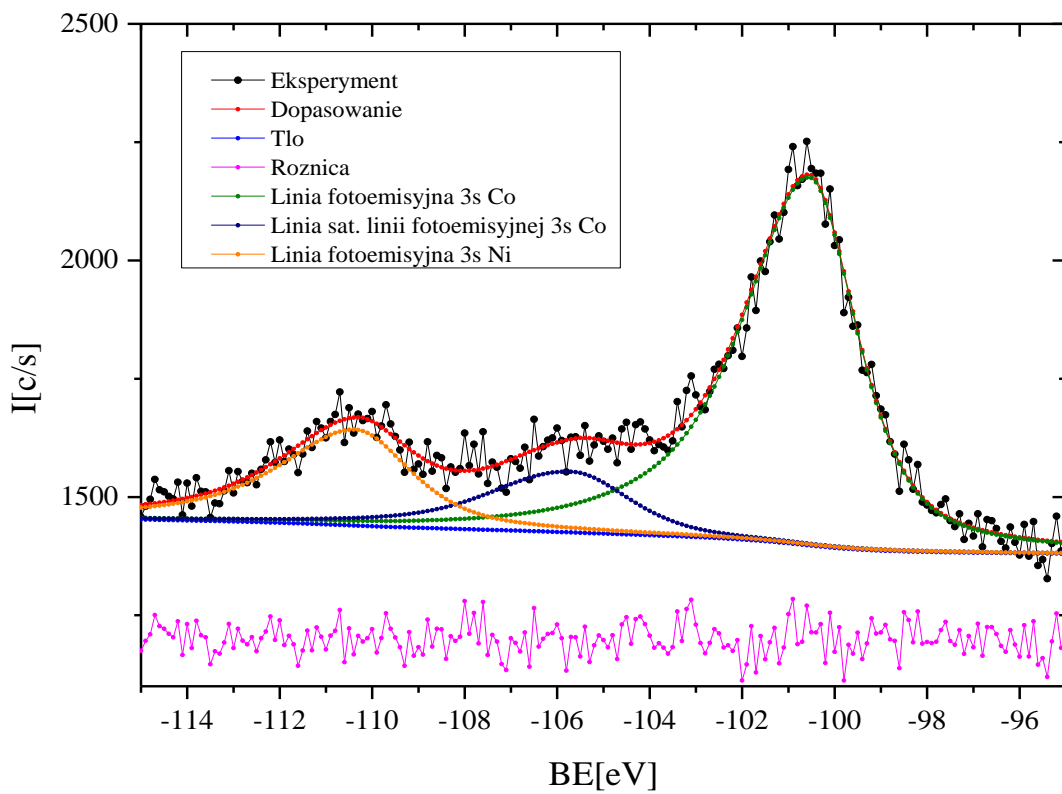
Rys. 48. Dopasowanie linii 3s Co kobaltu dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Co_2$.



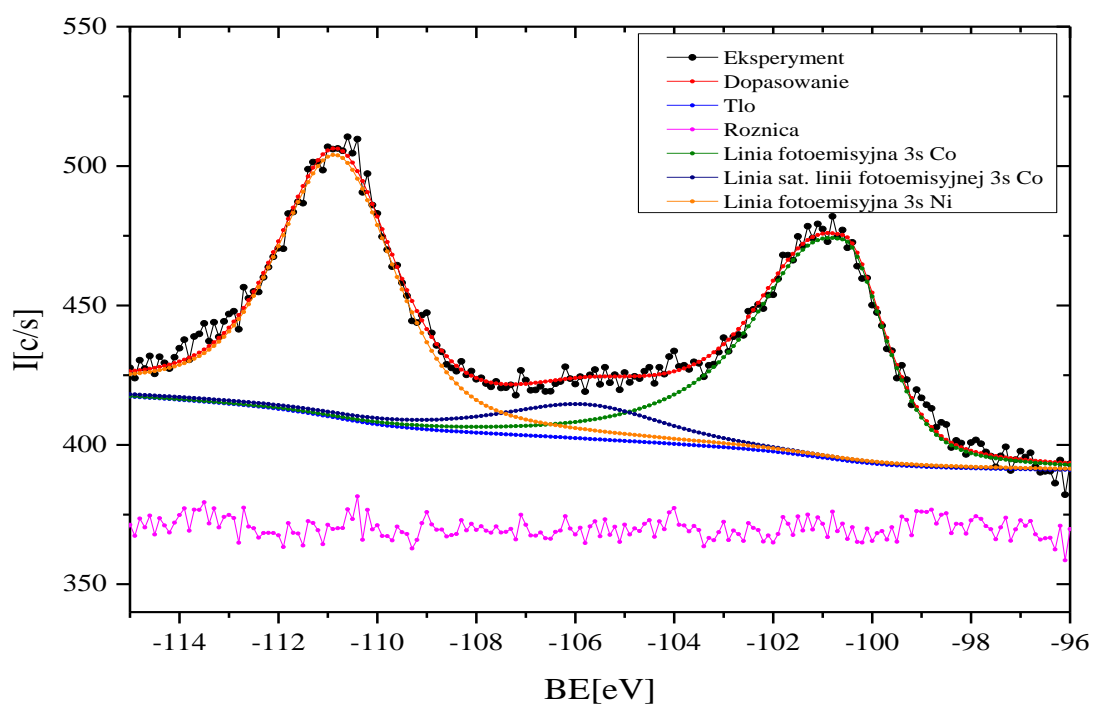
Rys. 49. Dopasowanie stanów 3s Co i Ni dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Ni_{0.05})_2$.



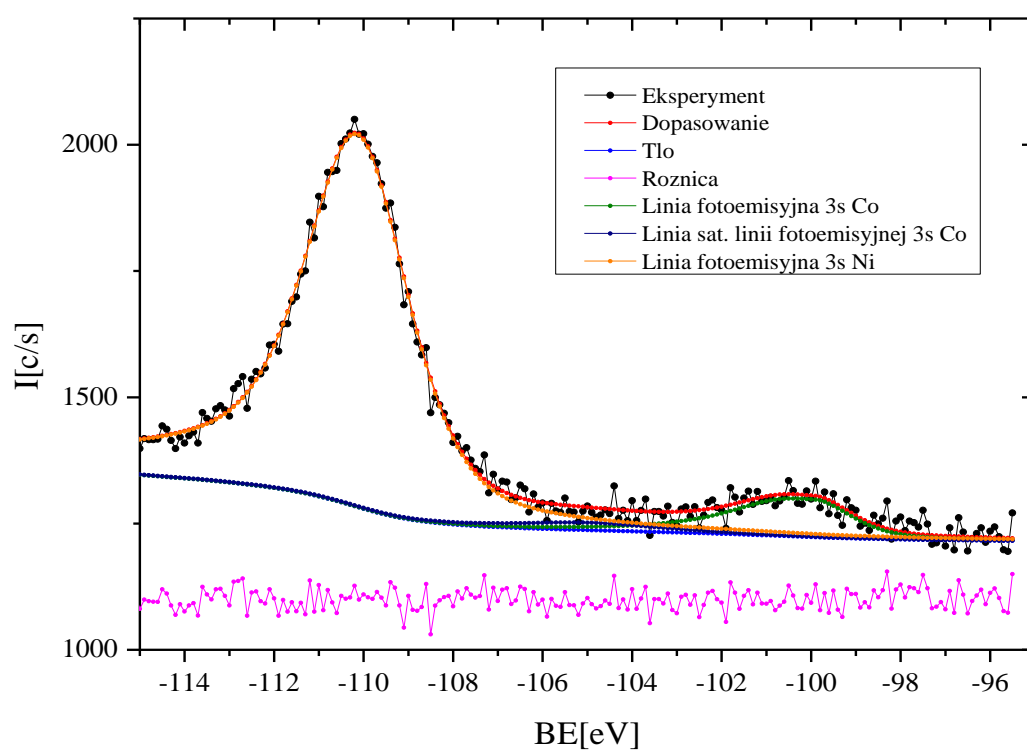
Rys. 50. Dopasowanie stanów 3s Co i Ni dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$.



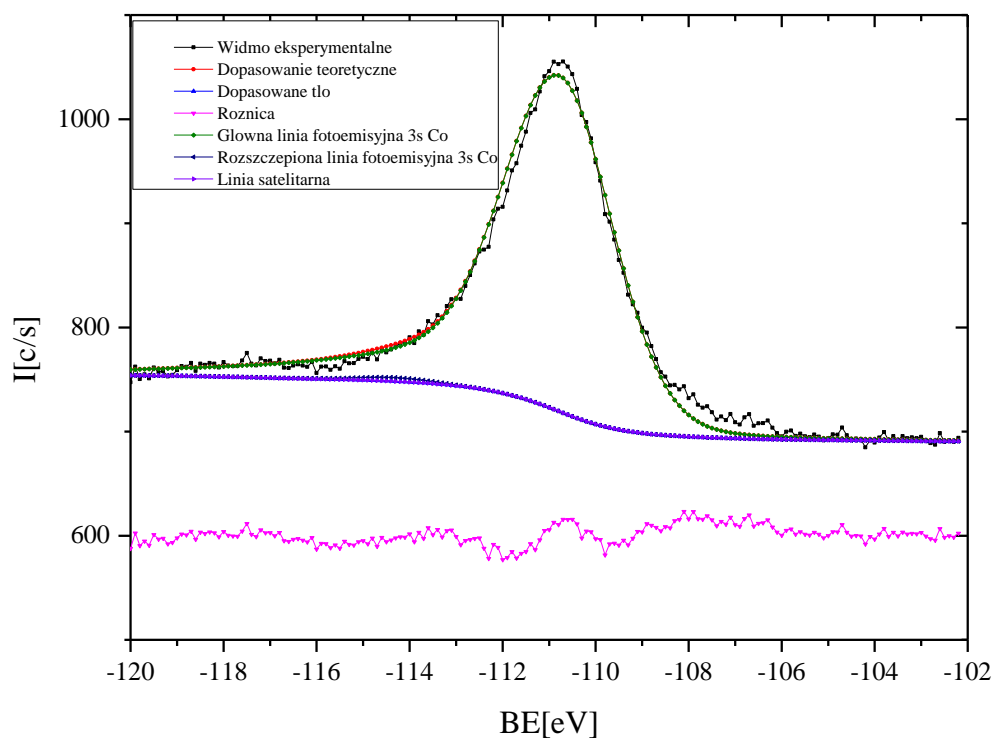
Rys. 51. Dopasowanie stanów 3s Co i Ni dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.85}Ni_{0.15})_2$.



Rys. 52. Dopasowanie stanów 3s Co i Ni dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.50}Ni_{0.50})_2$.



Rys. 53. Dopasowanie stanów 3s Co i Ni dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.20}Ni_{0.80})_2$.



Rys. 54. Dopasowanie stanów 3s Ni dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Ni_2$.

Dane uzyskane z dopasowania dotyczące poszczególnych próbek wraz z błędem dopasowania χ^2 i oszacowanymi momentami magnetycznymi zebrane zostały w tab. 13.

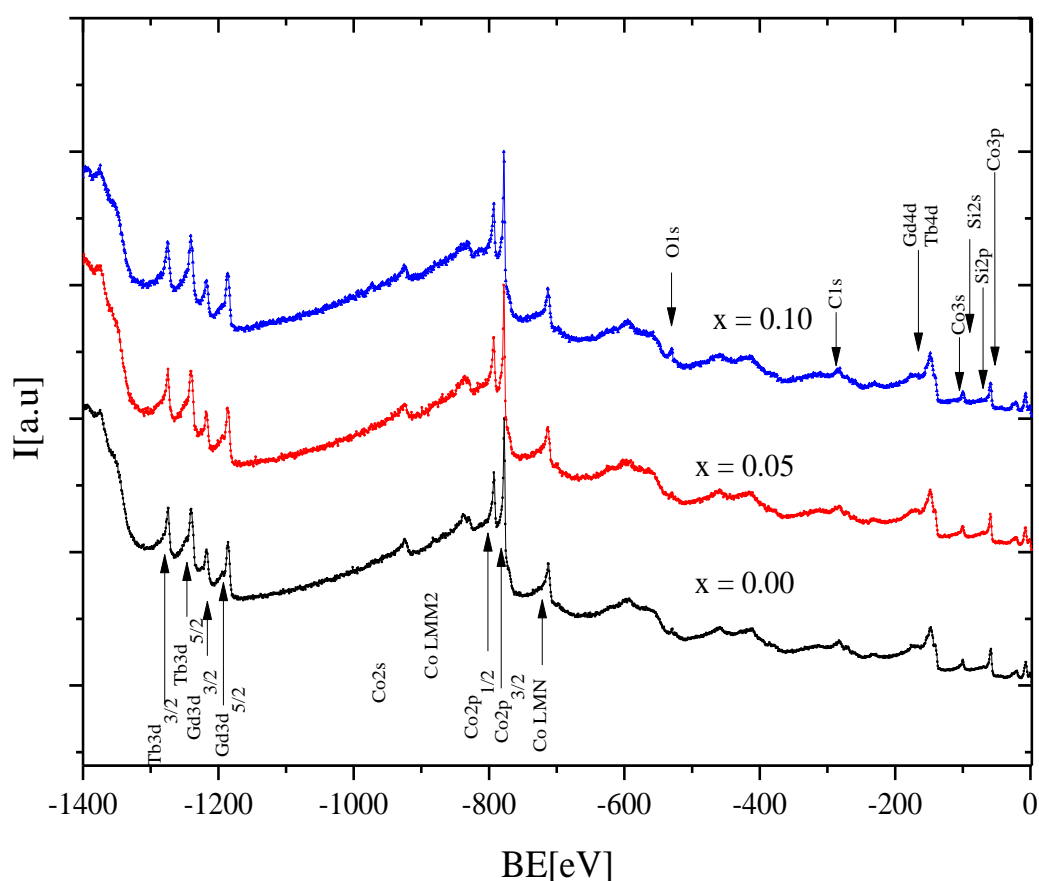
$Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$	χ^2	3s Co – linia główna [-eV]	Pozycja 3s Co – linia satelitarna [-eV]	Pozycja 3s Ni – linia główna [-eV]	Pozycja 3s Ni – linia satelitarna [-eV]	$\mu_{Co}[\mu_B]$	$M_{Ni}[\mu_B]$
$x = 0.00$	1.687	-99.9	104.5	-	-	0.95 ± 0.05	-
$x = 0.05$	1.831	-100.4	-105.1	-109.7	-	0.80 ± 0.05	-
$x = 0.10$	1.412	-100.4	105.1	109.8	-	1.02 ± 0.05	-
$x = 0.15$	1.054	-100.5	-105.6	-110.3	-	0.97 ± 0.05	-
$x = 0.50$	1.069	-100.7	-105.3	-110.8	-	0.97 ± 0.05	-
$x = 0.80$	1.041	-100.2	-104.4	-110.1	-	-	-
$x = 1.00$	4.056	-	-	-110.7	-115.4	-	0.05

Tab. 13. Położenie linii 3s Co w szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$ wraz z wyznaczonymi momentami magnetycznymi.

Wraz ze wzrostem stężenia *Ni* w badanym szeregu następuje ewolucja stanów polegająca na wzroście intensywności stanów *3s Ni* kosztem stanów *3s Co*. Różnice energii pomiędzy głównymi liniami fotoemisyjnymi oraz liniami satelitarnymi w przypadku kobaltu wahają się w granicach od -4.6eV do -5.1eV . Obliczone na tej podstawie wartości momentów magnetycznych atomów *Co* oscylują w granicach $1.00\mu_B$ i zbliżone są do tych, jakie uzyskano w podobnych związkach *RCo₂* [2]. Dla związku z $x = 0.80$ z powodu słabej intensywności linii *3s Co* nie udało się oszacować momentu magnetycznego atomów *Co*. Dla atomów niklu próba dopasowania fotoemisyjnej linii satelitarnej nie powiodła się, a główną linię fotoemisyjną dopasowano pojedynczą krzywą asymetryczną Gausa–Lorentza. Energie wiązania głównych linii fotoemisyjnych *3s Co* oraz *3s Ni* przesunięte są w kierunku wyższych energii w stosunku do położenia w czystych pierwiastkach o ok. 1eV , co spowodowane jest prawdopodobnie zmianą otoczenia chemicznego tych atomów.

6.2.2. Struktura elektronowa $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$, gdzie $x = 0.00, 0.05, 0.10$.

Widma przeglądowe przedstawiono na rys. 55.

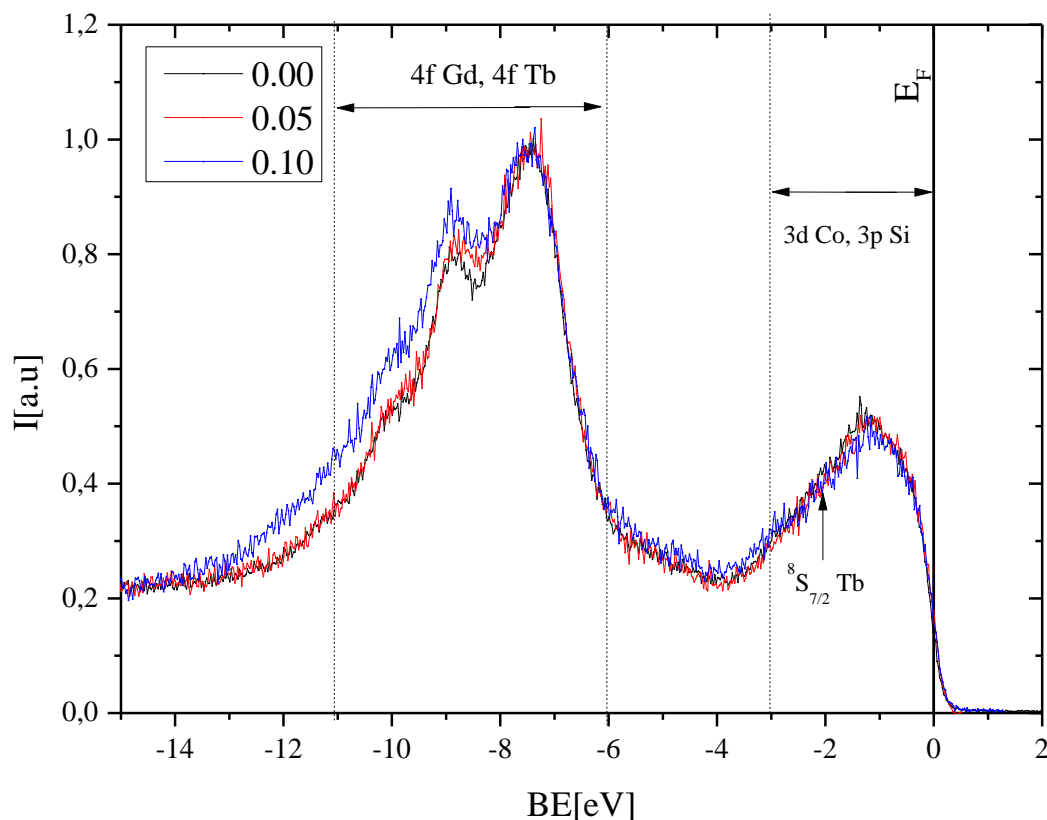


Rys. 55. Widma przeglądowe XPS dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$.

Analiza wyników eksperymentalnych dla próbek zawierających $x = 0.05$ i $x = 0.10$ wykazała, że oprócz pierwiastków nominalnych występują także niewielkie ilości tlenu oraz węgla. Obecność tlenu nie przekracza objętości 5%, nie mniej jednak przekłada się to na kształt widma w zakresie pasma walencyjnego (patrz rys. 56.).

Pasma walencyjne badanego szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$, gdzie $x = 0.00, 0.05, 0.10$ przedstawione zostały na rys. 56. W celu głębszej analizy otrzymanych widm zostały one unormowane do maksimum linii stanów $4f Tb$. W zakresie energii $-12eV$ do $-6eV$ odnotowano

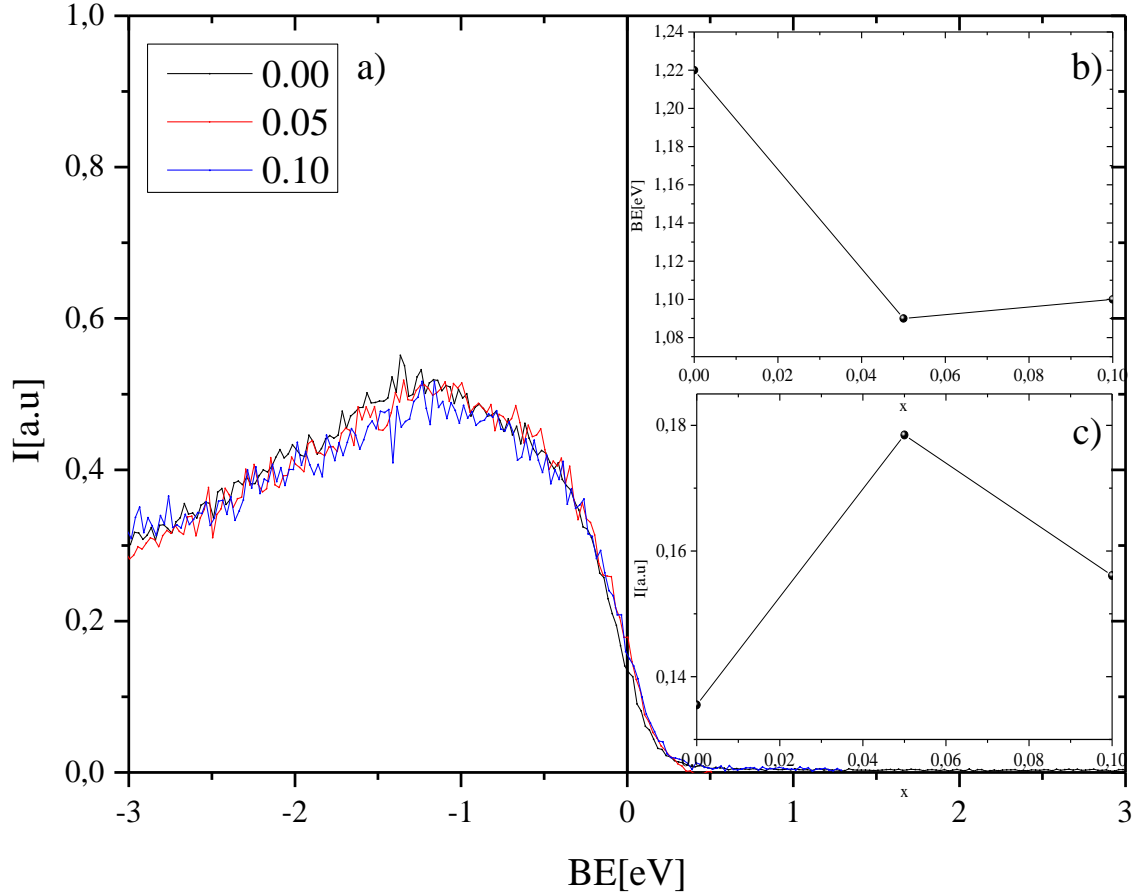
obecność linii stanów $4f$ Gd i $4f$ Tb . Położenia tych linii zbliżone są do wartości dla czystych pierwiastków.



Rys. 56. Pasma walencyjne dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$.

Okolice poziomu Fermiego zdominowane są przez stany $3d$ Co oraz stan $^8S_{7/2}$ Tb . W odróżnieniu od pierwiastków Fe i Ni , krzem posiada inną strukturę elektronową (nie posiada elektronów $3d$, natomiast jego struktura elektronowa oparta jest o elektrony $2s$ oraz $2p$ Si), co powinno przekładać się na zmiany w okolicy poziomu Fermiego. Wraz ze wzrostem domieszki Si zaobserwowano bardzo mały spadek intensywności linii fotoemisyjnych w okolicy poziomu Fermiego. Atomy Si posiadają mniej elektronów walencyjnych w stosunku do atomów Co , co przekłada się na spadek intensywności w okolicy poziomu Fermiego, a w przypadku obydwóch próbek zawierających Si obserwowana różnica intensywności stanów w okolicy poziomu Fermiego jest nieznaczna (rys. 57.). Zaobserwowano także niemonotoniczne zmiany intensywności stanów na krawędzi Fermiego wraz ze wzrostem koncentracji Si (patrz rys. 56. c)). Zachowanie to spowodowane jest być

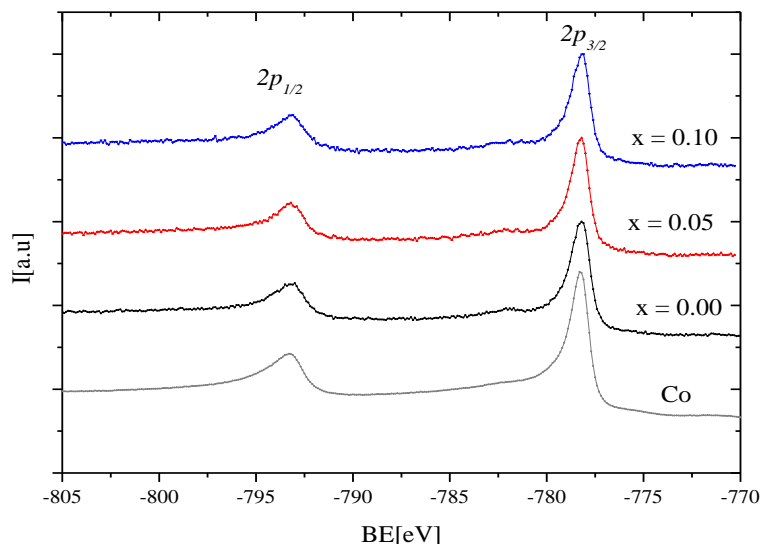
może spadkiem gęstości stanów elektronów $3d$ Co [55] oraz przesunięciem poziomu Fermiego w kierunku niższych energii.



Rys. 57. a) Pasma walencyjne dla związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$ w okolic E_F . b) Zmiany położenia maksimum intensywności w okolicy poziomu Fermiego. c) Zmiany intensywności na krawędzi Fermiego.

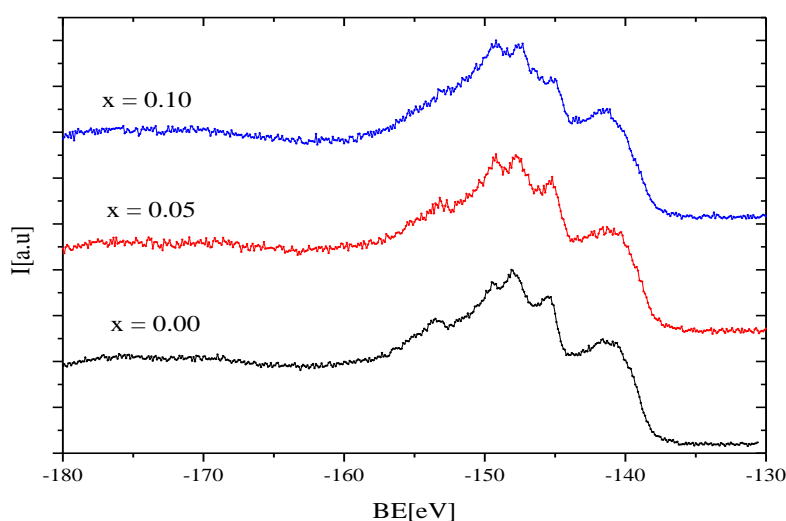
Przesunięcie to skutkować może wzrostem gęstości stanów na poziomie Fermiego. Podobne zachowanie zaobserwowano w innych związkach z rodziny RCo_2 domieszkowanych krzemem [55]. Zmianom tym towarzyszy także zmiana w kształcie pasma w zakresie od E_F do ok. -3 eV objawiająca się zmianom położenia maksimum natężenia w okolicach poziomu Fermiego, które dla związku bazowego występuje przy energii wiązania -1.22 eV i związane jest ze stanami $3d$ Co . Położenie maksimum natężenia wraz ze zmianą stężenia Si ulega niemonotonicznym zmianom, co może być spowodowane hybrydyzacją tych stanów. Wszystkie odnotowane zmiany są stosunkowo niewielkie, co spowodowane jest małym stężeniem Si w badanych próbkach.

Stany $2p_{1/2}$ oraz $2p_{3/2}$ Co w związkach $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$ przedstawiono na rys 58. Położenia tych linii na skali energii dla wszystkich przebadanych związków odpowiadają wartości wiązania dla czystych pierwiastków Co.



Rys. 58. Linie fotoemisyjne $2p$ Co szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$.

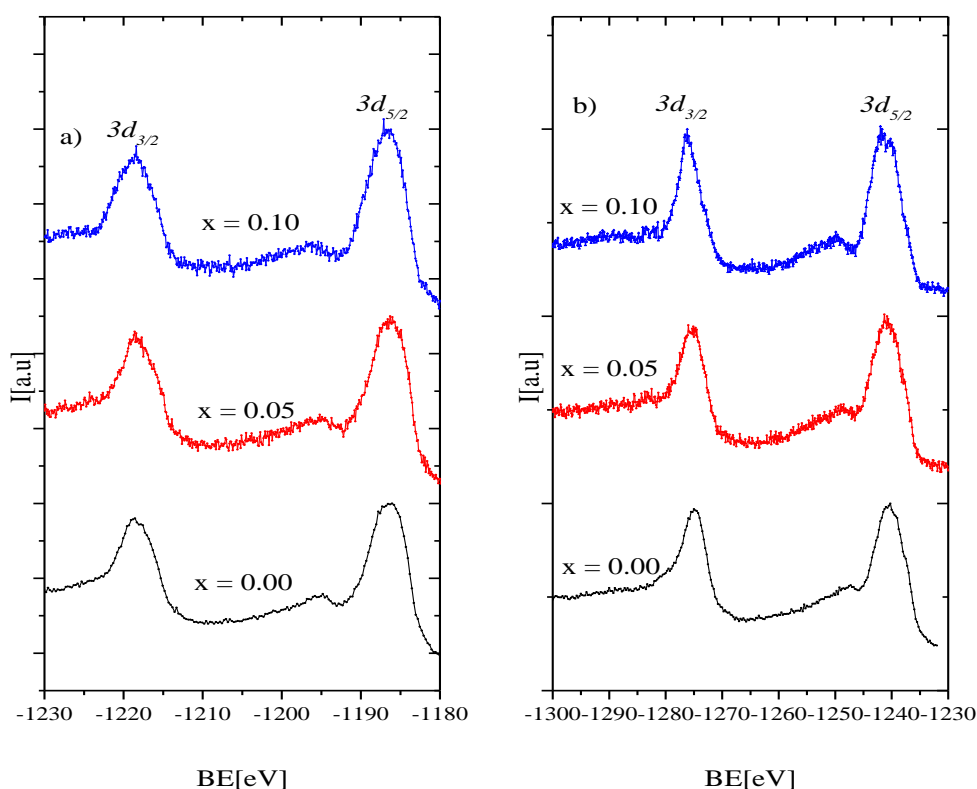
Na rys. 59. przedstawiono stany $4d$ Gd oraz $4f$ Tb. Stany $4d$ czystych pierwiastków Gd oraz Tb manifestują się mnogością linii fotoemisyjnych spowodowanym sprzężeniem $L - S$ fotodziury oraz w połowie zapełnionego pasma $4f$ tych pierwiastków. Linie te występują w podobnych energiach wiązania, co powoduje, że na widmie eksperymentalnym linie te nakładają się na siebie i ulegają poszerzeniu.



Rys. 59. Linie fotoemisyjne $4d$ Gd i $4f$ Tb oraz linie $2s$ Si w $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$.

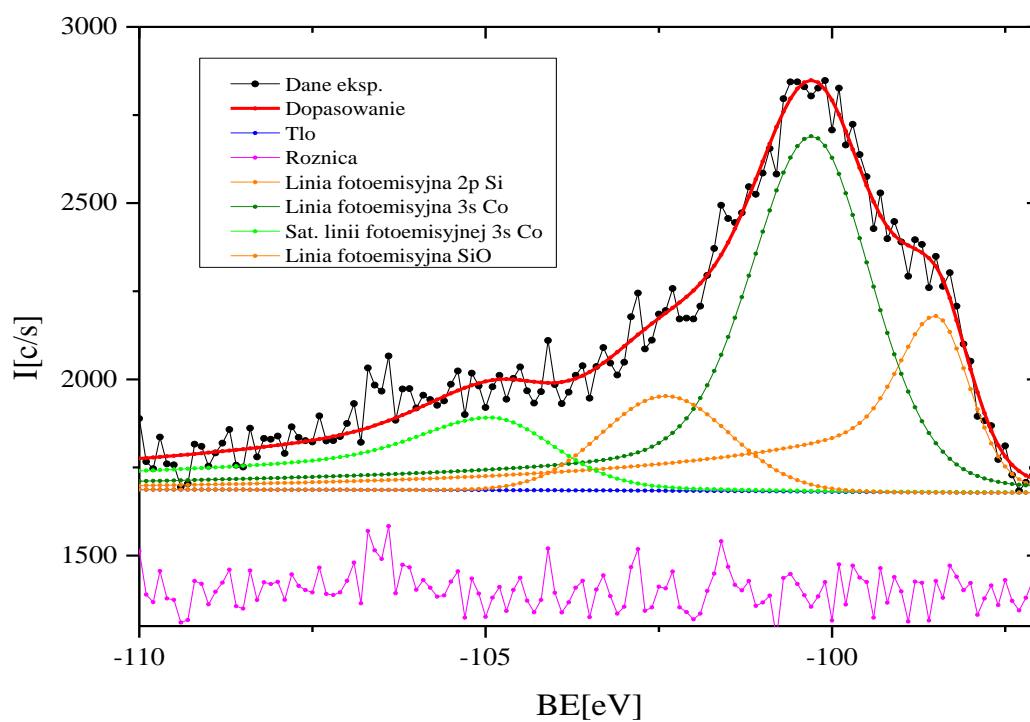
Zauważyć można także, że intensywność linii fotoemisyjnej, która znajduje się w okolicy -157eV wraz ze wzrostem stężenia krzemu sukcesywnie maleje. Spowodowane jest to wzrostem natężenia linii $2s\text{ Si}$, których energia wiązania zbliżona jest do energii wiązania elektronów $4d\text{ Gd}$ oraz $4d\text{ Tb}$ [84]. W tym wypadku wzrost stężenia Si przekładać się może na zwiększenie intensywności stanów $2s\text{ Si}$, a także wzrost tła, co powoduje „przykrycie” wyżej wymienionych stanów.

Rys. 60. przedstawia stany $3d\text{ Gd}$ oraz $3d\text{ Tb}$. Stany $3d\text{ Gd}$ rozszczepione są na dwie linie multipletowe $3d_{5/2}$ oraz $3d_{3/2}$. Położenia tych linii w związkach $\text{Gd}_{0.4}\text{Tb}_{0.6}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ odpowiadają wartości energii wiązania dla czystych pierwiastków Gd i Tb .

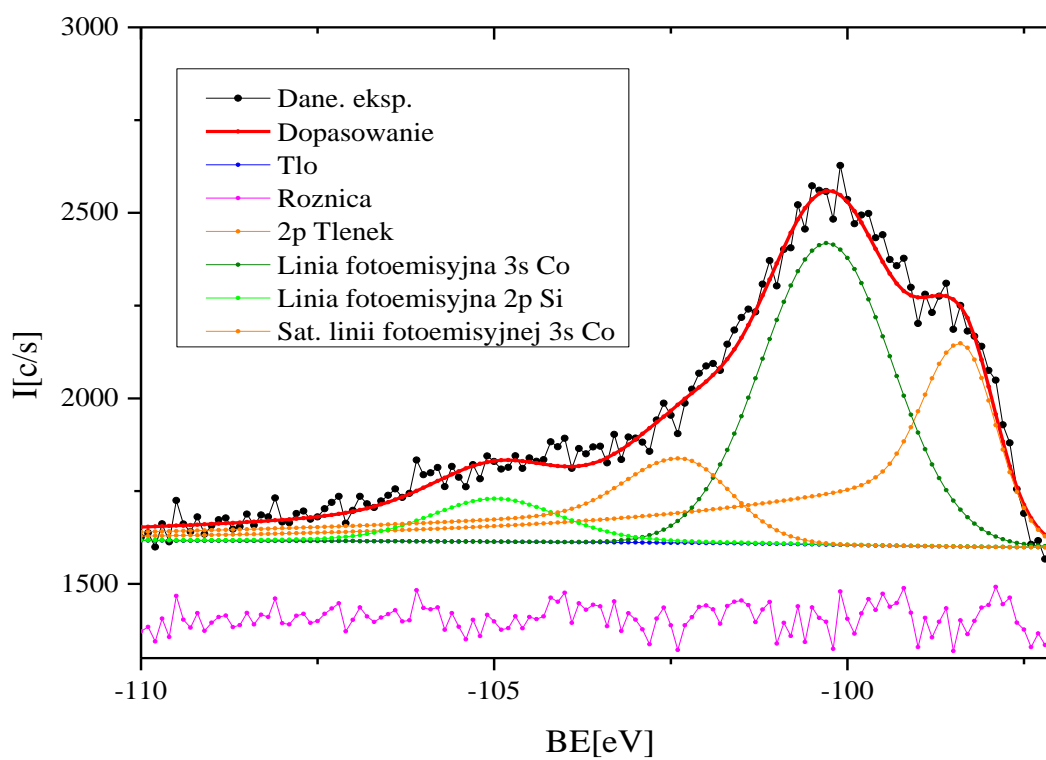


Rys. 60. Linie stanów $3d\text{ Gd}$ i Tb w szeregu $\text{Gd}_{0.4}\text{Tb}_{0.6}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$.

Na rys. 61. i 62. przedstawiono stany $3s\text{ Co}$ wraz z dopasowaniem teoretycznym. Dopasowania teoretycznego linii fotoemisyjnych dokonano za pomocą programu MultiPak [83]. Tło dla każdej z próbek dopasowano z wykorzystaniem algorytmu Shirley, a dopasowania poszczególnych linii fotoemisyjnych dokonano z wykorzystaniem funkcji asymetrycznej opisanej równaniami (80).



Rys. 61. Linie 3s Co wraz z dopasowaniem dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Si_{0.05})_2$.



Rys. 62. Linie 3s Co wraz z dopasowaniem dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Si_{0.10})_2$.

W porównaniu ze związkiem bazowym zauważyć można, że podstawienie *Co* przez *Si* spowodowało znaczące zmiany w charakterze widma dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$. Analizę tego widma utrudniał fakt, że w okolicy -99eV występuje linia pochodząca od stanów $2p$ *Si*, natomiast w przedziale od -103.30eV do -102.60eV linie fotoemisyjne związane z tlenkami krzemu [94]. Otrzymane rezultaty zebrano w tab. 14.

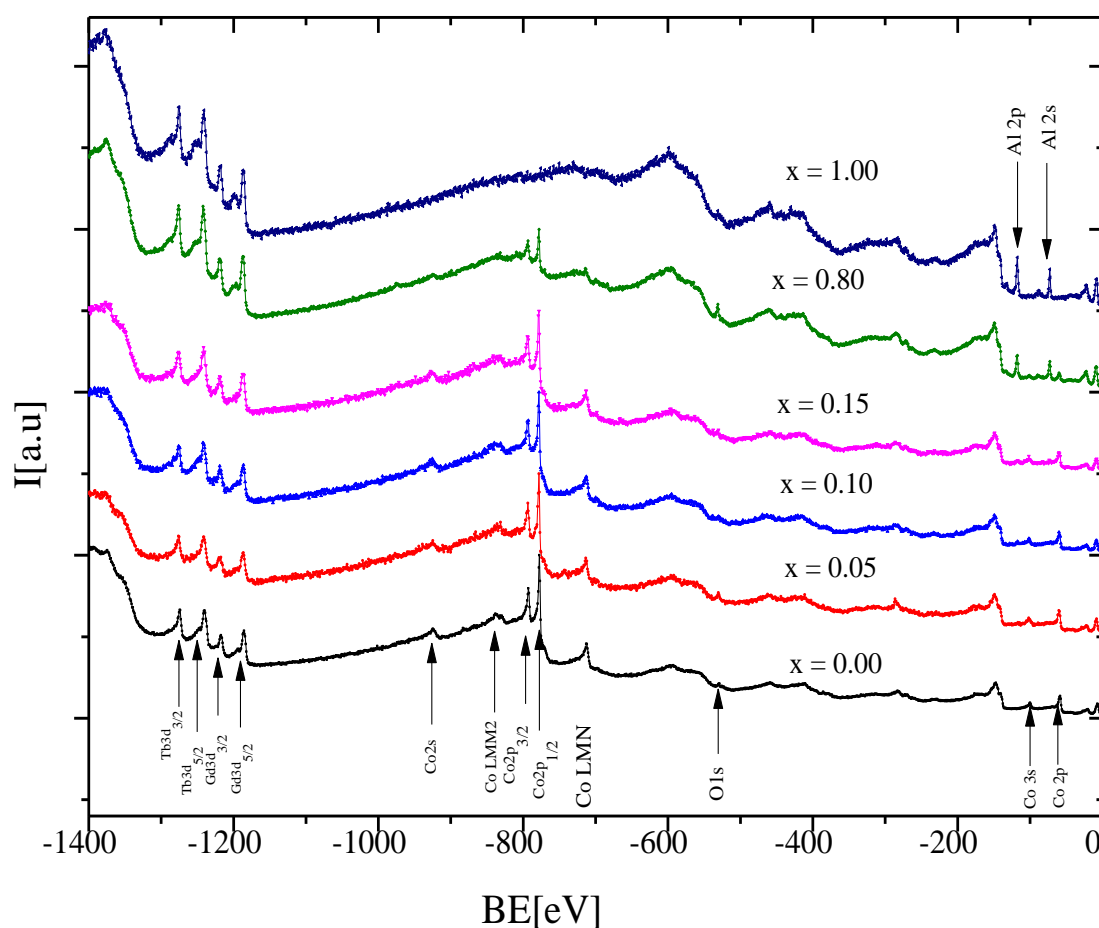
Próbka	3s Co linia gł. [eV]	3s Co linia sat. [eV]	2p Si [eV]	Linia SiO [eV]	χ^2	$\mu_{Co}[\mu_B]$
$x = 0.05$	-100.2	-104.9	-98.4	-102.4	1.792	1.05 ± 0.05
$x = 0.10$	-100.2	-104.9	-98.4	-102.4	1.261	1.01 ± 0.05

Tab. 14. Dane otrzymane z pomiarów XPS dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$.

Uzyskane wartości momentów magnetycznych oscylują wokół $1.00\mu_B$ i są zgodne z danymi literaturowymi dla podobnych układów RCo_2 . Wszystkie linie w badanych materiałach są przesunięte w stosunku do ich położenia w czystych pierwiastkach w kierunku niższych energii, co związane być może jest z efektem przesunięcia chemicznego. Rozszczepienie pomiędzy liniami $3s$ *Co* dla próbek z $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$ wynosi ok. -4.7eV .

6.2.3. Struktura elektronowa $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$, gdzie $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.80, 1.00$.

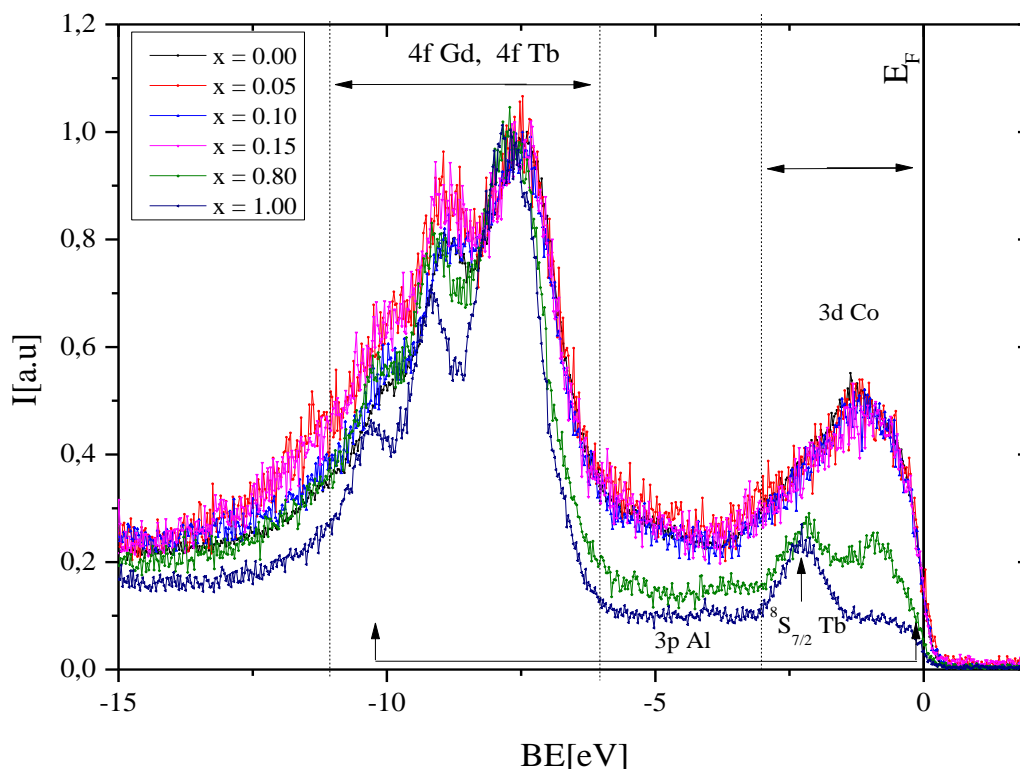
Widma przeglądowe przedstawiono na rys. 63.



Rys. 63. Widma przeglądowe XPS dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$.

Analiza widm przeglądowych dla próbek z szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$ wykazała, że kolejne podstawienia Co przez Al spowodowały spadek intensywności linii fotoemisyjnych Co , aż do ich całkowitego zaniku zgodnie z oczekiwaniami. Jednocześnie zaobserwowano zwiększony udział linii $2p$ Al oraz $2s$ Al . Oprócz pierwiastków nominalnych stwierdzono także niewielkie ilości tlenu oraz węgla. Największe stężenie tlenu odnotowano dla $x = 0.05$ i $x = 0.80$, jednakże nie przekracza ono 7% objętości.

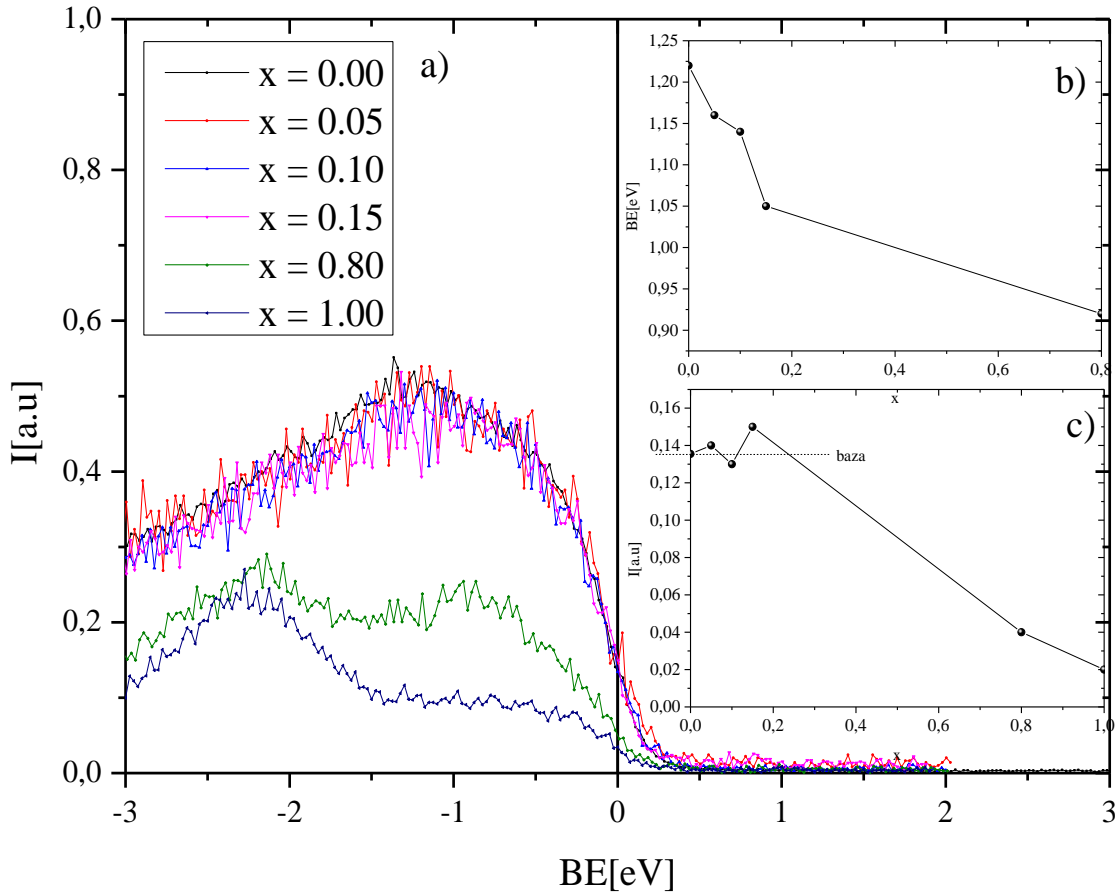
Pasma walencyjne badanego szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$, gdzie $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.80, 1.00$ przedstawione zostały na rys. 64. W celu głębszej analizy otrzymanych widm zostały one unormowane do maksimum linii stanów $4f Tb$. W zakresie energii $-12eV$ do $-6eV$ odnotowano obecność linii $4f Gd$ i $4f Tb$, których położenia energetyczne zbliżone są do wartości dla czystych pierwiastków.



Rys. 64. Pasma walencyjne dla szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$. Poziom Fermiego oznaczony został przez czarną pionową linię.

Zaobserwowano także, że wzrost stężenia Al do $x = 0.80$ i $x = 1.00$ spowodował odsłonięcie stanu $^8S_{7/2} Tb$, którego położenie przypada na osi energii w okolicy $-2.27eV$. Dodatkowo dla tych stężeń stany $4f Gd$ oraz $4f Tb$ stały się bardziej widoczne, co spowodowane jest zmniejszonym udziałem stanów $3d Co$ i obecnością „rozwlekłych” stanów $3p Al$ o niskiej intensywności. Zaobserwowano również przesunięcie się stanów $4f Tb$ oraz $4f Gd$ w kierunku wyższych energii wiązania w stosunku do próbki bazowej oraz dla próbek z niską zawartością Al (do $x = 0.15$ włącznie) o ok. $-0.2eV$. Przypuszczalnie przesunięcie to związane jest z hybrydyzacją stanów. Stwierdzono także, że próbka $x = 0.80$ (niewielka ilość stanów $3d Co$) jest poszerzona od strony wyższej energii wiązania. To dodatkowe poszerzenie wynikać może z utlenienia próbki (patrz widma przeglądowe rys. 63.).

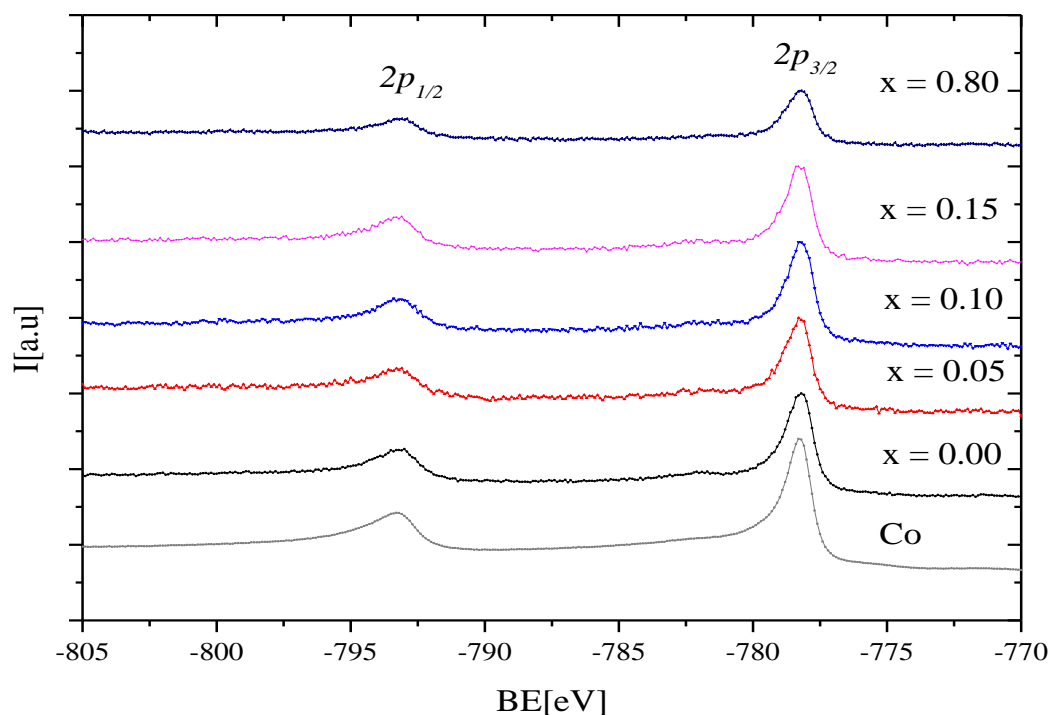
Okolice poziomu Fermiego zdominowane są przez stany $3d$ Co (patrz rys. 65.).



Rys. 65. a) Pasmo walencyjne dla szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$ w okolic E_F . b) Zmiany położenia maksimum intensywności w okolicy poziomu Fermiego. c) Zmiany intensywności na krawędzi Fermiego.

Stany $3p$ Al są stosunkowo rozwlekłe, posiadają słabą intensywność i występują w przedziale energetycznym od E_F do ok. -10.2 eV, co na załączonych widmach manifestuje się spadkiem intensywności w okolicy poziomu Fermiego, gdzie zlokalizowane są stany $3d$ Co . Kolejne podstawienia Co przez Al spowodowały także zmiany w kształtach widm w pobliżu E_F . Wynikające one najprawdopodobniej ze zmiany hybrydyzacji pomiędzy stanami $3d$ Co , $2p$ Al oraz $^8S_{7/2}$ Tb . Z powodu nienajlepszej jakości widm w okolicy poziomu Fermiego dokładne określenie intensywności stanów na krawędzi Fermiego było niemożliwe. Wartości intensywności dla $x = 0.05, 0.10, 0.15$ zbiegają się i oscylują wokół wartości równej dla próbki bazowej. Dla $x = 0.80$ oraz $x = 1.00$ zaobserwowano monotoniczny spadek wartości intensywności na krawędzi Fermiego, gdyż wraz ze wzrostem stężeniu Al ubywa stanów $3d$ Co .

Na rys. 66. przedstawiono stany $2p$ Co.

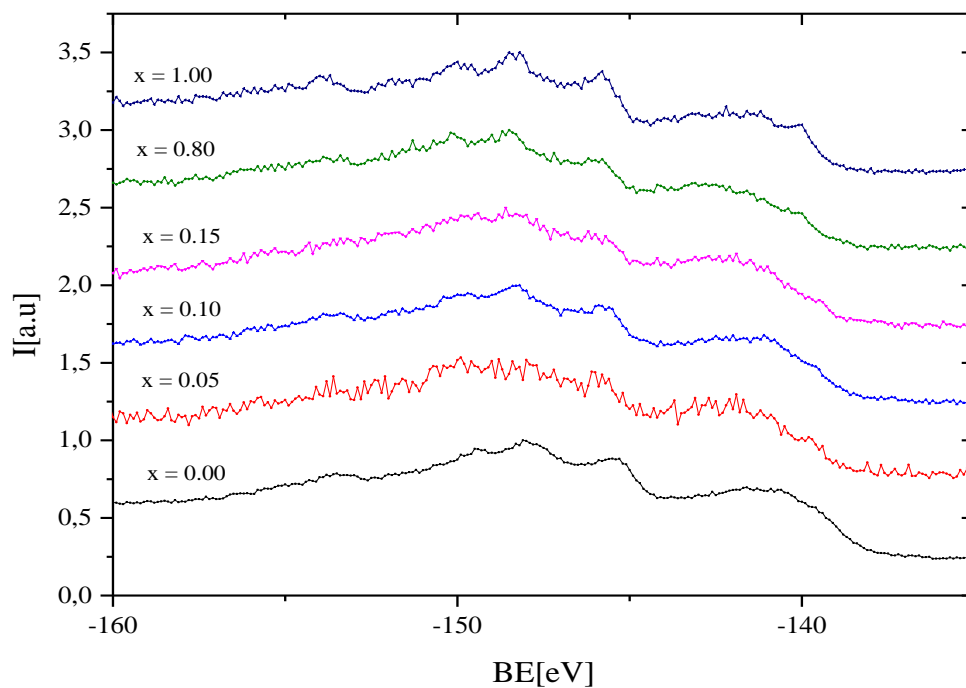


Rys. 66. Linie stanów $2p$ Co w szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$.

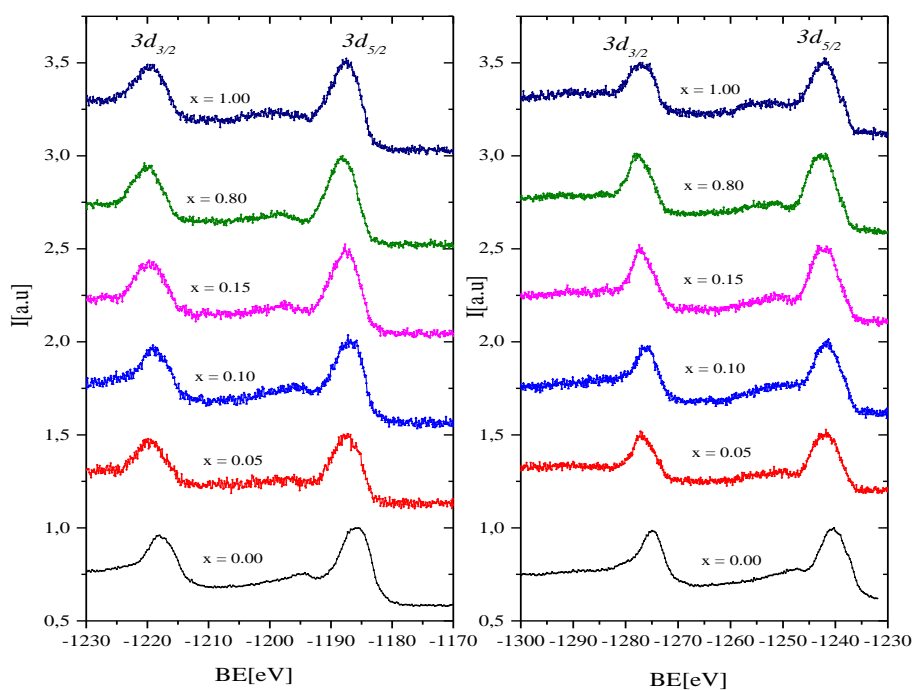
Podobnie jak dla pozostałych przebadanych związków, jak i dla związków z szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$, położenia energetyczne linii $2p$ Co odpowiadają wartościom dla linii rdzeniowych czystych pierwiastków Co.

Na rys. 67. przedstawiono stany $4d$ Gd oraz $4f$ Tb. Stany $4d$ czystych pierwiastków gadolinu oraz terbu manifestują się mnogością linii fotoemisyjnych spowodowanych sprzężeniem $L - S$ fotodziury oraz w połowie zapełnionego pasma $4f$ tych pierwiastków. Wynik dla próbki z podstawnikiem $x = 0.05$ z powodu słabego sygnału przedstawia słabą statystykę (uzależnione jest to od jakości przełamania badanej próbki), niemniej wynik ten został zamieszczony, aby zachować konsekwencję (słaba statystyka spowodowana jest najprawdopodobniej jakością przełamania próbki).

Na rys. 68. przedstawiono linie fotoemisyjne stanów $3d$ Gd i $3d$ Tb . Linie te występują w wartościach energii charakterystycznych dla czystych pierwiastków. Nie stwierdzono także zmian w kształtach otrzymanych widm.



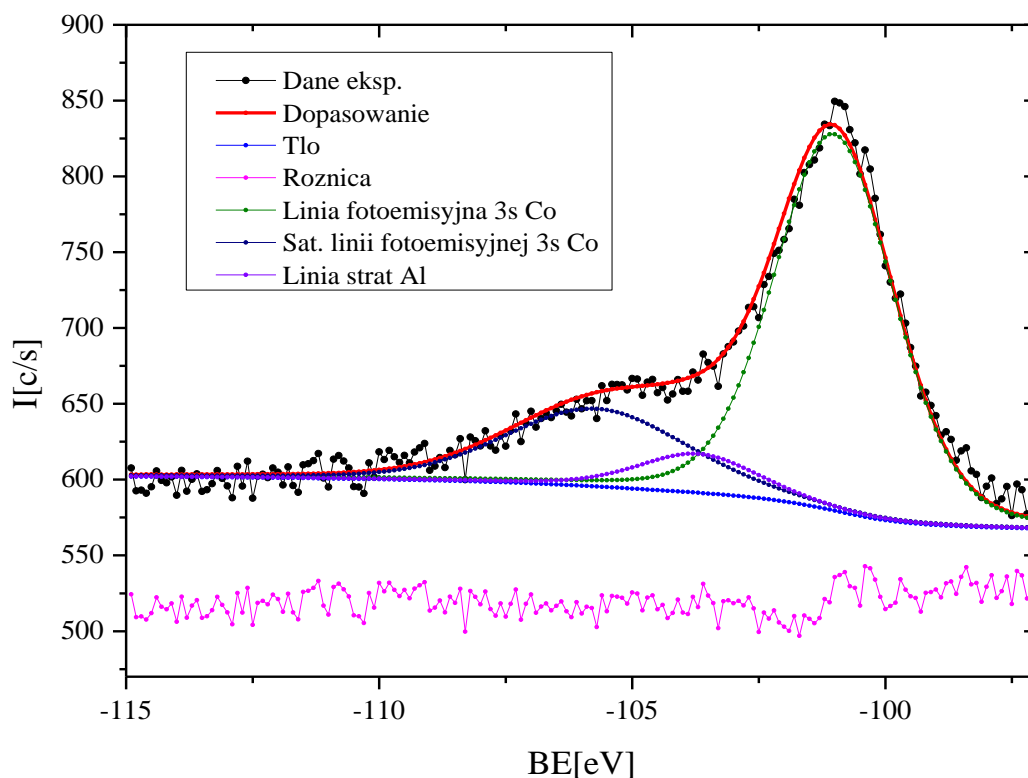
Rys. 67. Linie stanów $4d$ Gd i Tb w szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$.



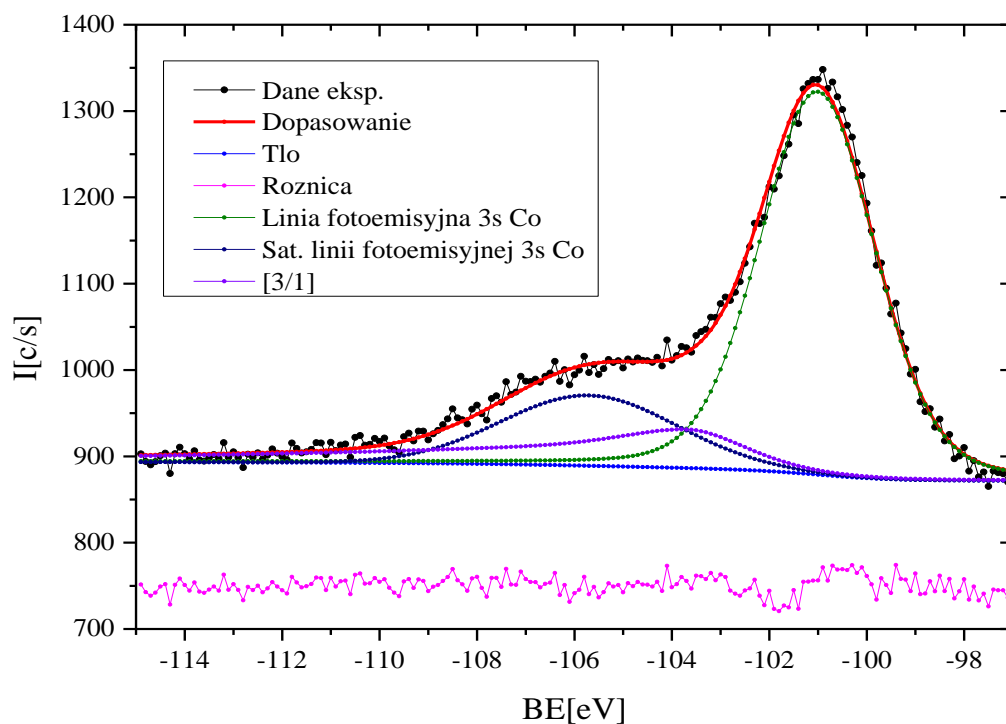
Rys. 68. Linie stanów $3d$ Gd i Tb w $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$.

Na rys. 69. przedstawiono dopasowania teoretyczne stanów $3s$ Co wraz z liniami strat $2p$ Al [94]. Dopasowania teoretycznego linii fotoemisyjnych dokonano za pomocą programu MultiPak. Tło dla każdej z próbek dopasowano z wykorzystaniem algorytmu Shirley, zaś dopasowania poszczególnych linii fotoemisyjnych dokonano z wykorzystaniem funkcji asymetrycznej opisanej równaniami (80), wyniki zaś zestawiono na rys. 69.-72.

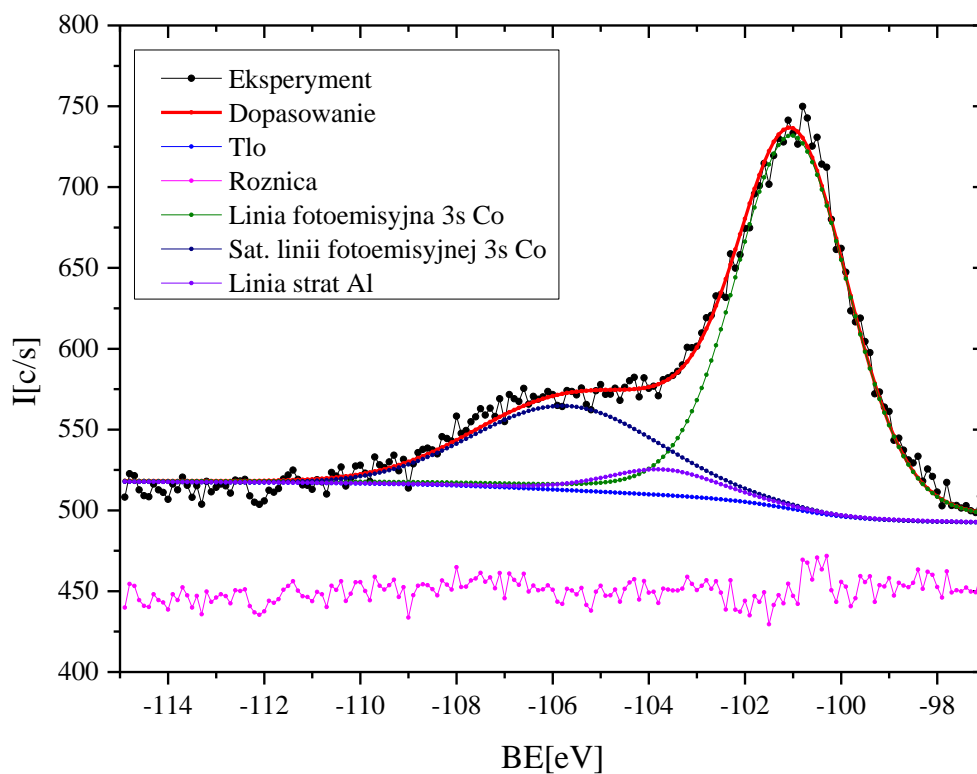
Analizę stanów $3s$ Co w $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$, utrudnia obecność dodatkowej linii fotoemisyjnej związanej z pierwiastkami Al . W okolicy $-103.70eV$ występuje dodatkowa linia fotoemisyjna związana ze stratami energetycznymi powiązanymi z emisją elektronu ze stanu $2p$ Al [94]. Wkład ten jest proporcjonalny do ilości stanów $2p$ aluminium, więc wraz ze wzrostem stężenia tego pierwiastka w badanym szeregu rośnie także udział związany z linią strat [94].



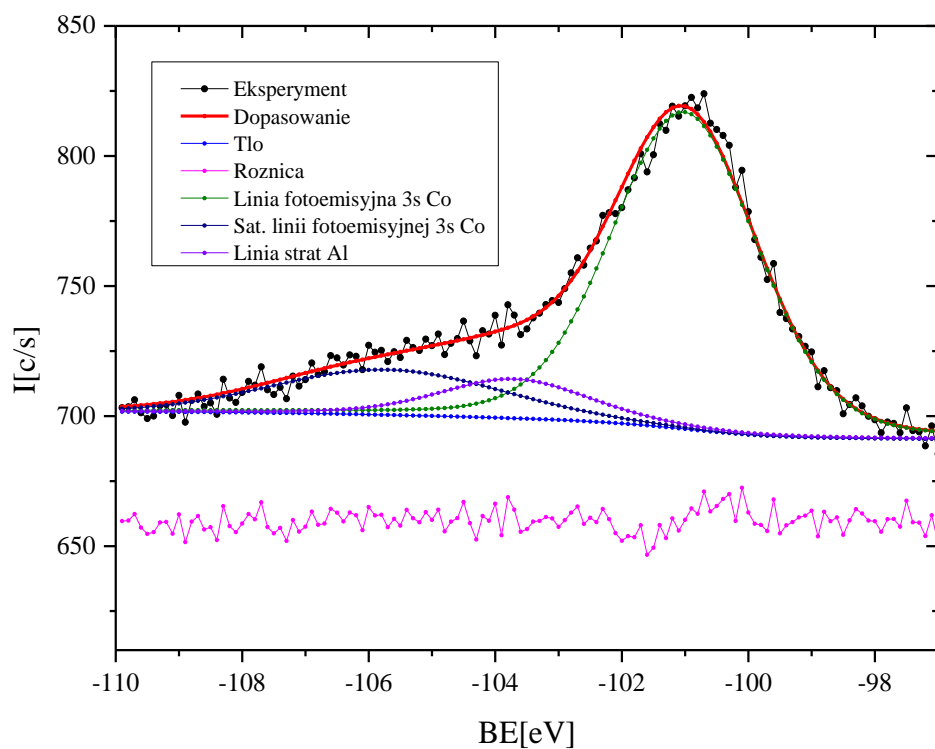
Rys. 69. Linie fotoemisyjne $3s$ Co wraz z dopasowaniem dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Al_{0.05})_2$.



Rys. 70. Linie fotoemisyjne 3s Co wraz z dopasowaniem dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Al_{0.10})_2$.



Rys. 71. Linie fotoemisyjne 3s Co wraz z dopasowaniem dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.85}Al_{0.15})_2$.



Rys. 72. Linie fotoemisyjne 3s Co wraz z dopasowaniem dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.20}Al_{0.80})_2$.

Otrzymane rezultaty zebrano w tab. 15.

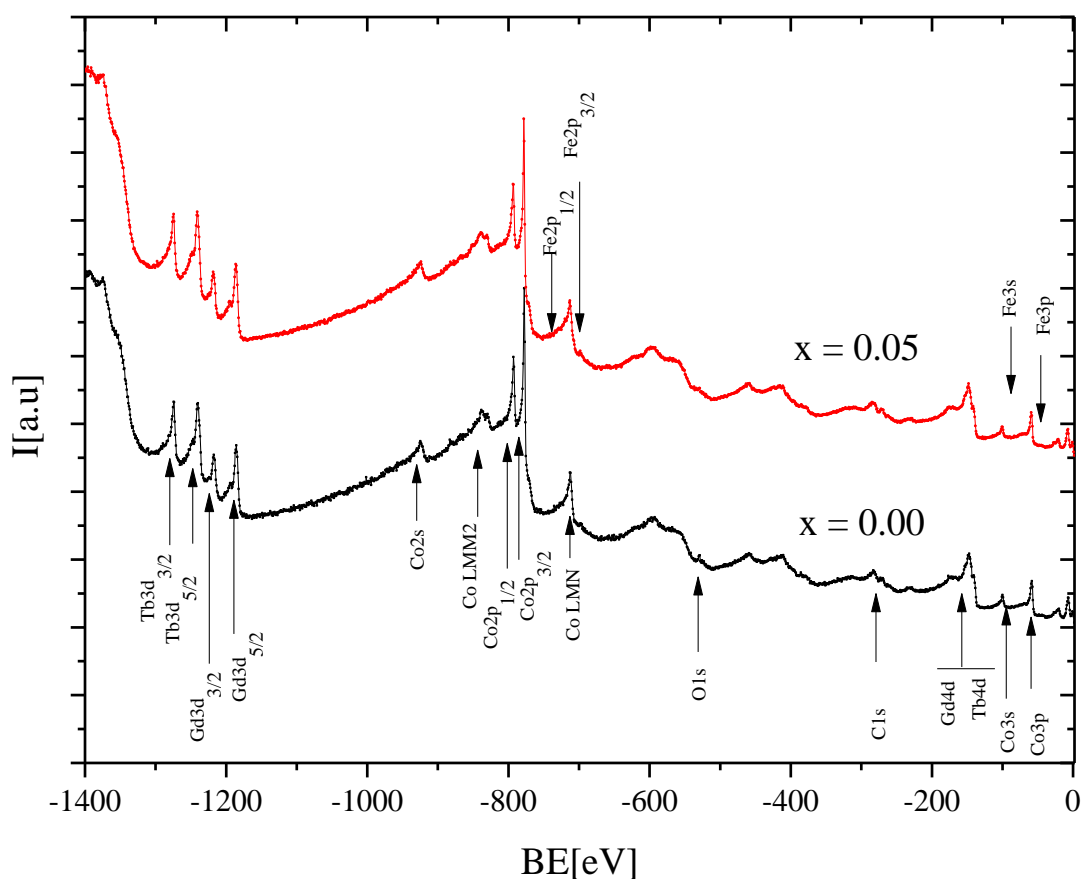
$Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$	χ^2	3s Co – linia główna [eV]	3s Co – linia satelitarna [eV]	Pozycja linii strat Al. [eV]	$\mu_{Co}[\mu_B]$
$x = 0.00$	1.687	-99.9	-104.5	-	0.96 ± 0.05
$x = 0.05$	1.821	-101.0	-105.7	-103.7	1.02 ± 0.05
$x = 0.10$	2.174	-101.0	-105.7	-103.7	0.95 ± 0.05
$x = 0.15$	1.537	-101.0	-105.7	-103.7	1.08 ± 0.05
$x = 0.80$	1.307	-101.0	-105.7	-103.7	0.80 ± 0.05

Tab. 15. Dane otrzymane z pomiarów XPS dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$.

Odnotowano, że wzrost stężenia glinu spowodował pewną ewolucję w kształcie widm manifestującą się charakterystycznym poszerzeniem od wyższych energii wiązania w stosunku do linii fotoemisyjnej $3s\ Co$. Zmiany te są związane z obecnością linii fotoemisyjnej strat związanych ze stanami $2p\ Al$. Wyniki te po uwzględnieniu oszacowanych błędów pomiarowych sugerują, że otrzymane wartości momentów magnetycznych znajdujących się na atomach kobaltu oscylują wokół wartości $1.00\mu_B$, co podobnie jak w przypadku wcześniej opracowanych szeregów zgodne jest z danymi literaturowymi dla podobnych układów RCo_2 [2]. Rozszczepienie pomiędzy liniami $3s\ Co$ jest dla wszystkich próbek takie samo i wynosi ok. $-4.7eV$.

6.2.4. Struktura elektronowa $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Fe_{0.05})_2$.

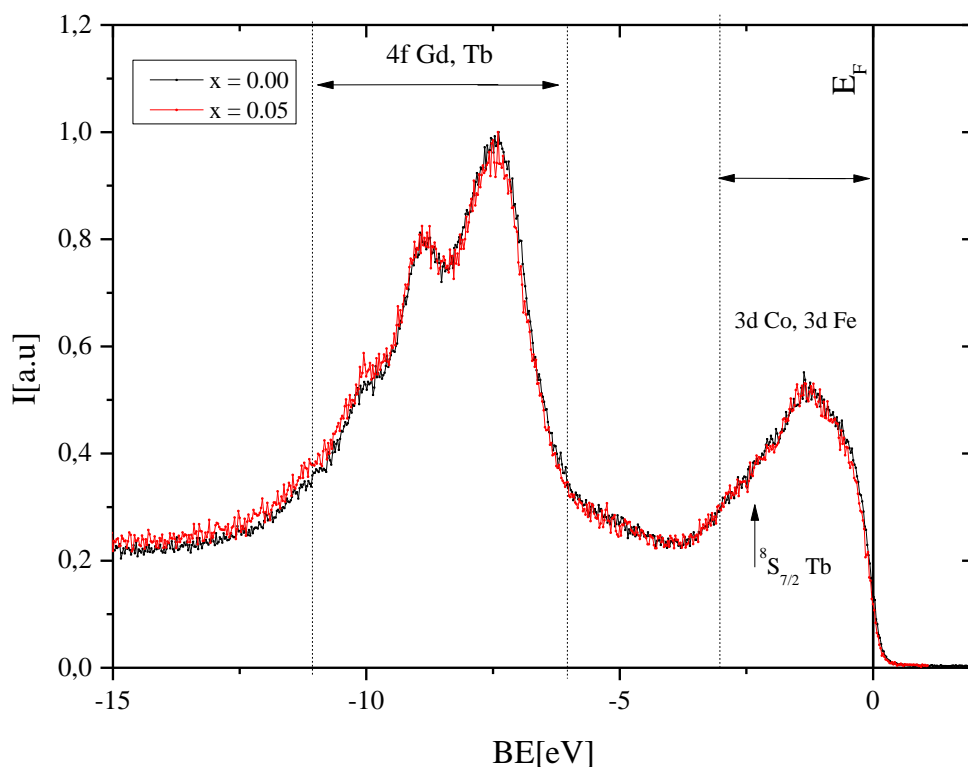
Widmo przeglądowe $x = 0.05$ wraz z związkiem bazowym przedstawiono na rys 72.



Rys. 72. Widma przeglądowe XPS dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Fe_x)_2$.

Analiza widma dla $x = 0.05$ wykazała, że oprócz pierwiastków nominalnych próbka jest wolna od zanieczyszczeń. Linie żelaza z powodu niewielkiej jego ilości są słabo uwidocznione, a dodatkowo przekrywają się z liniami Augerowskimi Co.

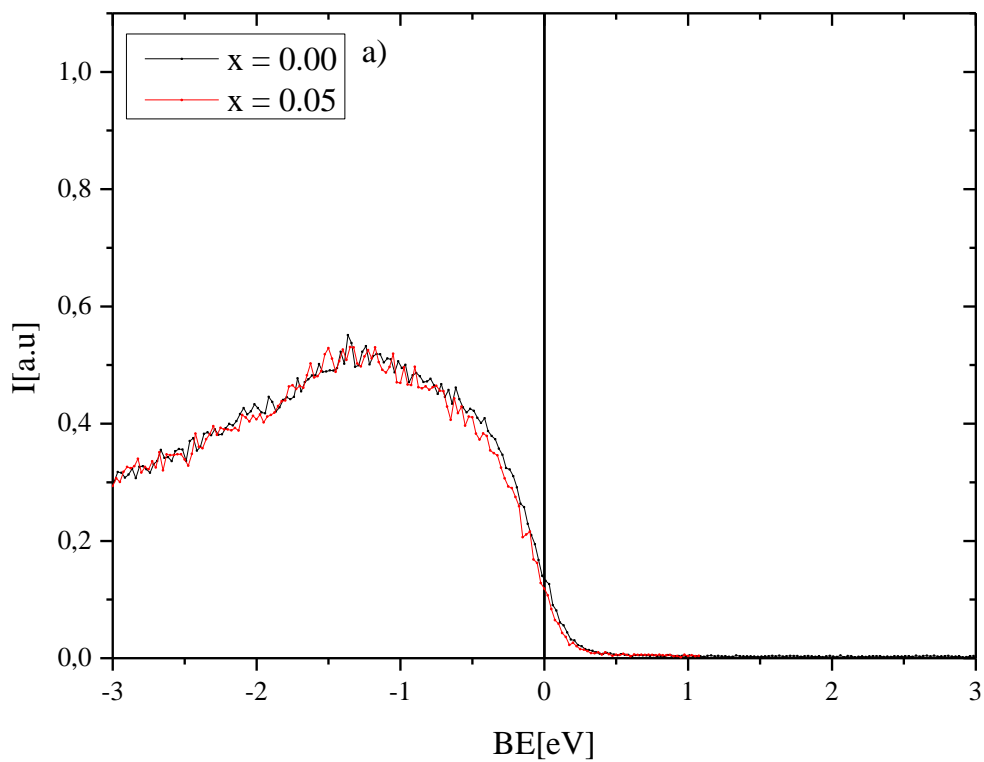
Na rys. 73. przedstawiono widmo w zakresie pasma walencyjnego dla $x = 0.05$. Podobnie jak w przypadku wcześniej przebadanych związków, widmo to zostało unormowane do stanów $4f Tb$ z zakresu energii $-10eV$ do $-6eV$.



Rys. 73. Pasma walencyjne dla szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Fe_x)_2$. Poziom Fermiego oznaczony został przez czarną pionową linię.

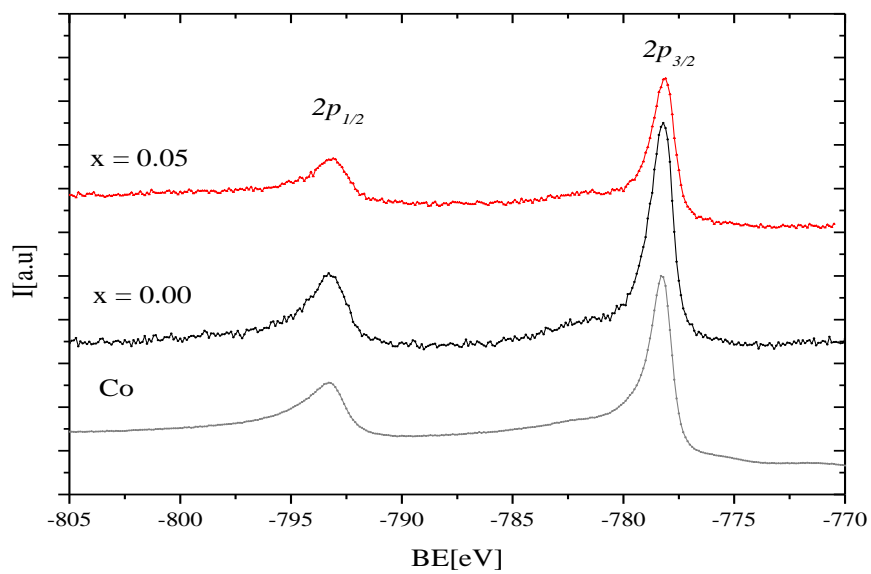
Na przytoczonym rys. 73. zauważyć można, że w zakresie -12 eV do -6 eV znajdują się stany $4f\text{ Gd}$ i $4f\text{ Tb}$, których położenia energetyczne zbliżone są do wartości dla czystych pierwiastków Gd i Tb . Nie zaobserwowano także znaczących różnic w kształtach linii $4f\text{ Gd}$ i $4f\text{ Tb}$ dla $x = 0.05$ oraz próbki bazowej.

Zauważyć można także, że okolice poziomu Fermiego zdominowane są przez stany $3d\text{ Co}$ oraz $3d\text{ Fe}$ (patrz rys. 74). Niewielka wartość podstawnika $x = 0.05$ nie spowodowała znaczących różnic w intensywności stanów okolicy E_F , gdyż oba pierwiastki (Co i Fe) posiadają podobną strukturę elektronową. Jak wynika z rys. 74. podstawienie Co przez Fe spowodowało przesunięcie się maksimum natężenia w okolicy poziomu Fermiego w kierunku wyższych energii wiązania, co związane jest najprawdopodobniej z hybrydyzacją stanów $3d\text{ Co}$, $3d\text{ Fe}$ i stanu $8S_{7/2}\text{ Tb}$. Odnotowano także obniżenie się intensywności stanów na krawędzi Fermiego, co wynika najprawdopodobniej z różnicy w ilości elektronów walencyjnych (atomy Fe posiadają jeden elektron walencyjny mniej w stosunku do atomów Co).



Rys .74. Pasmo walencyjne dla szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Fe_x)_2$ w okolicy E_F .

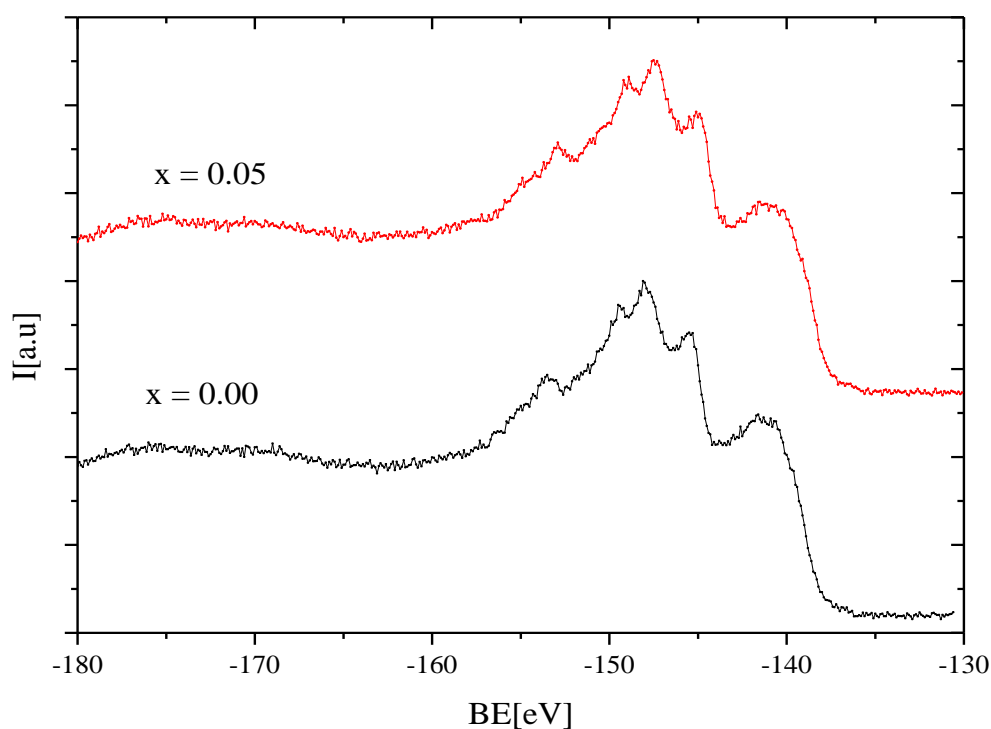
Na rys 75. przedstawiono stany $2p$ Co .



Rys. 75. Linie stanów $2p$ Co w szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Fe_x)_2$.

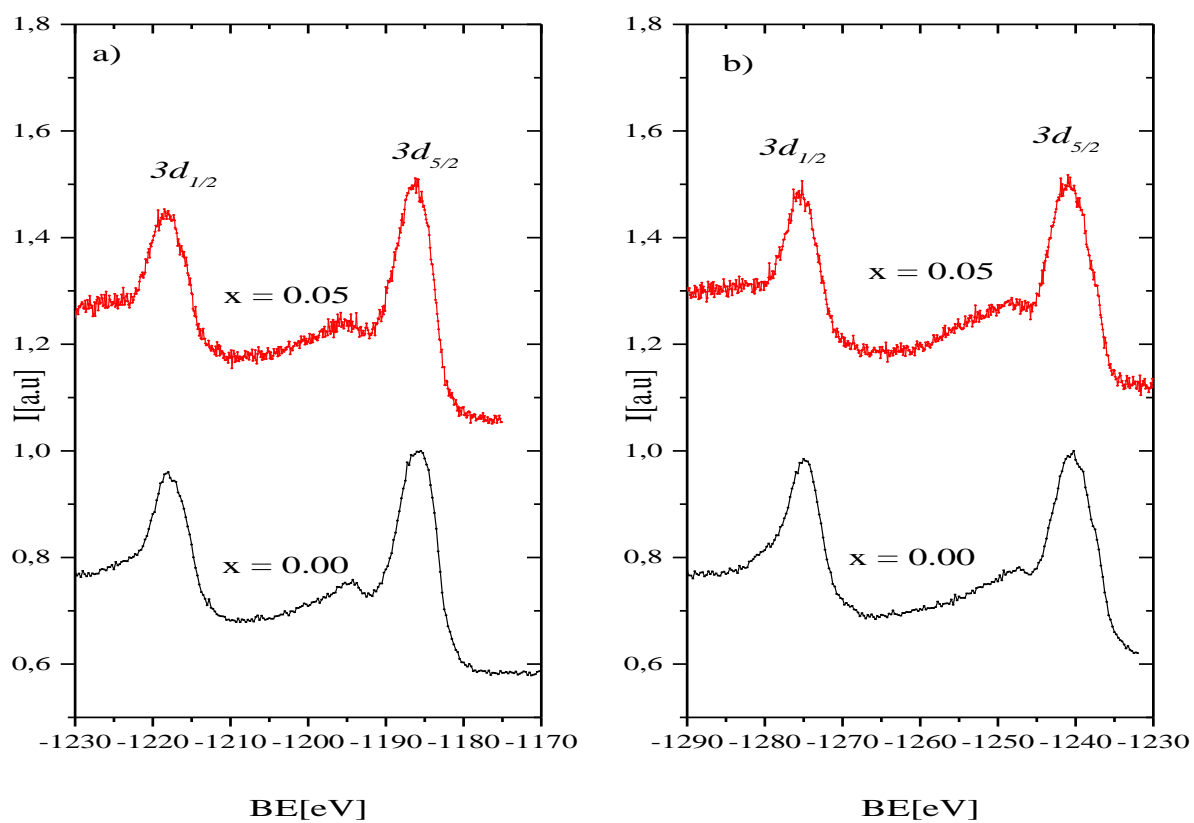
Podobnie jak dla pozostałych przebadanych związków, tak i dla $x = 0.05Fe$ położenia energetyczne linii $2p$ Co odpowiadają wartościom dla linii rdzeniowych czystych pierwiastków Co .

Na rys. 76. przedstawiono stany $4d$ Gd oraz $4f$ Tb . Stany $4d$ czystych pierwiastków gadolinu oraz terbu manifestują się mnogością linii fotoemisyjnych spowodowanych sprzężeniem $L - S$ fotodziury oraz w połowie zapełnionego pasma $4f$ tych pierwiastków. W porównaniu ze związkiem bazowym nie odnotowano żadnych zmian w położeniach linii fotoemisyjnych $4d$ Gd i $4d$ Tb , a także nie odnotowano zmian w kształtach tych pasm.



Rys. 76. Linie stanów $4d$ Gd i Tb w szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Fe_x)_2$.

Na rys. 77. przedstawiono linie fotoemisyjne stanów $3d$ Gd i $3d$ Tb . Linie te występują w wartościach energii charakterystycznych dla czystych pierwiastków. Nie stwierdzono także zmian w kształtach otrzymanych widm.



Rys. 77. Linie stanów $3d$ Gd i Tb w $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Fe_x)_2$.

Podsumowanie

We wszystkich przebadanych związkach $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}A_x)_2$, gdzie $A = Ni, Si, Al, Fe$ zmiana kompozycji chemicznej polegająca na podstawianiu pierwiastków kobaltu przez inne pierwiastki nie spowodowała zmian w kształtach i położeniach energetycznych wszystkich linii rdzeniowych $2p$, atomów Ni oraz Co , a także linii rdzeniowych $3d$ metali ziem rzadkich. Linie tych stanów są słabo wrażliwe na zmiany otoczenia chemicznego, a także nie biorą udziału w tworzeniu wiązania chemicznego, co skutkuje tym, że przeważnie nie ulegają one hybrydyzacji (objawiającej się zmianami w kształcie linii fotoemisyjnych tych pasm).

W ramach pracy doktorskiej zmierzono także linii fotoemisje $3s$ Co we wszystkich badanych próbkach w celu oszacowania momentu magnetycznego atomów Co . Dla szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$ zaobserwowano zmiany w położeniach energetycznych tych linii, a także w położeniach energetycznych towarzyszącym im linii satelitarnych, tj. przesunięcie maksimum natężenia tych linii w kierunku wyższych energii wiązania. Zmiany te nie są jednak wielkie i być może związane są z efektem przesunięcia chemicznego. Dla pozostałych próbek, tj. związków z układów $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$, $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$, a także $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Fe_{0.05})_2$ położenia linii $3s$ Co zbliżone są do wartości dla czystych pierwiastków Co . Oszacowany na podstawie relacji (44) moment magnetyczny znajdujący się na atomach Co zbliżony jest do $1.00\mu_B$ i zgodny jest z wynikami literaturowymi dla podobnych układów RCO_2 . Należy przy tym pamiętać, że wyniki te odnoszą się do próbek badanych w temperaturze ok. $300K$.

Największe zmiany (choć i tak niewielkie dla niedużych podstawników, tj. do $x = 0.15$) odnotowano w pasmach walencyjnych badanych układów $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}M_x)_2$. Zmiany te objawiały się głównie w zmianach natężenia intensywności stanów w okolicy poziomu Fermiego, a także w zmianach intensywności stanów na krawędzi Fermiego, a zmiany te związane są najprawdopodobniej z pewnymi różnicami w budowie elektronowej atomów będących podstawnikami (atomy Co , Ni i Fe posiadają pasma $3d$ z różną ilością elektronów, natomiast pierwiastki Si i Al nie posiadają stanów $3d$, lecz $2s$ i $2p$). Zmiany te są jednak widoczne dla dużych podstawników A , tj. $x = 0.50Ni - 1.00Ni$, a także $x = 0.80Al - 1.00Al$ i związane są one z ilością elektronów w tych pasmach. Dodatkowo odnotowano także zmiany w kształtach tych widm w okolicy E_F , co związane jest prawdopodobnie ze zmianą hybrydyzacji, tj. oddziaływań pomiędzy stanami $3d - 3d$, a także $4f - 3d$ pierwiastków wchodzących w skład badanych układów.

6. 3. Własności magnetyczne układów $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}M_x)_2$, gdzie $M = Ni, Si, Al, Fe$.

Własności magnetyczne związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}M_x)_2$, gdzie $M = Ni, Si, Al, Fe$, zbadano za pomocą nadprzewodzącego interferometru kwantowego SQUID.

Wyznaczone zostały zmiany magnetyzacji w funkcji temperatury $M = M(T)$, w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego $M = M(\mu_0 H)$, a także zmiany podatności magnetycznej w funkcji temperatury $\chi_{AC} = \chi_{AC}(T)$.

Badania przebiegów $M = M(T)$ przeprowadzono w przedziale temperaturowym $2K - 400K$ lub $2K - 350K$ w zewnętrznych polach magnetycznych $\mu_0 H = 0.1T, 2T, 5T$, w dwóch trybach pomiarowych: $M_{FC}(T)$ oraz $M_{ZFC}(T)$. W trybie $M_{FC}(T)$ (FC – Field Cooling) badana próbka najpierw podgrzewana była do temperatury $T = 400K$, a następnie schładzano ją w zewnętrznym polu magnetycznym do $T = 2K$ z jednoczesnym pomiarem wartości namagnesowania. Badanie w trybie $M_{ZFC}(T)$ (ZFC – Zero Field Cooling) polegało na schładzaniu próbki do $T = 2K$ bez zewnętrznego pola magnetycznego, a następnie w temperaturze $T = 2K$ włączano zewnętrzne pole magnetyczne i zwiększano temperaturę do $T = 400K$ przy jednoczesnym dokonywaniu pomiaru. Pomiar w trybie $M_{FC}(T)$ powoduje orientację momentów magnetycznych próbki w kierunku przykładanego zewnętrznego pola, co skutkuje tym, że badany materiał osiąga pewną wartość nasycenia w zadanym polu (nie należy go mylić z namagnesowaniem nasycenia), podczas gdy w trybie $M_{ZFC}(T)$ schłodzony materiał w zerowym polu wykazuje pewien nieporządek magnetyczny związany z brakiem orientacji momentów przez zewnętrzne pole magnetyczne. W przypadku związków objętościowych (w literaturze angielskiej nazywanych „bulk”) różnica pomiędzy magnetyzacjami w obydwóch trybach pomiarowych może być związana z pewnym nieporządkiem magnetycznym podsięci magnetycznych bądź też może świadczyć o pewnej anizotropii badanych materiałów. Na podstawie otrzymanych wyników $M_{FC}(T)$ i $M_{ZFC}(T)$ wyznaczono temperatury uporządkowania magnetycznego jako ekstrema $dM_{FC}(T)/dT$ i $dM_{ZFC}(T)/dT$. Z pomiarów $M_{FC}(T)$ w polu magnetycznym $\mu_0 H = 5T$ oszacowano uśrednione wartości całek wymiany pomiędzy poszczególnymi podsięciami w badanych układach. W tym celu posłużono się relacjami (21-25). Pole $\mu_0 H = 5T$ zostało wybrane na podstawie przebiegów $M = M(\mu_0 H)$, gdyż po przekroczeniu tego pola następuje liniowa zmiana magnetyzacji, co związane jest z zanikiem struktury domenowej, która wpływa na kształt krzywych $M = M(T)$.

Pomiary namagnesowania w funkcji zewnętrznego pola $\mu_0 H$ przeprowadzone zostały przy ustalonych wartościach temperatury. Dla wszystkich badanych próbek wyznaczono pętle histerezy w temperaturach $T = 2K, 25K, 100K$ oraz $300K$ w zakresie pól magnetycznych od $-7T$ do $7T$. Pozwoliło to na wyznaczenie namagnesowania nasycenia M_S , wartości pól koercji $\mu_0 H_C$ oraz namagnesowania resztkowego M_R . Ponadto wyznaczono przebiegi izoterm magnetycznych, tj. wartości namagnesowania M w funkcji zewnętrznego pola $\mu_0 H$ ($0T - 7T$) przy ustalonych temperaturach z krokiem $\Delta T = 10K$. Pomiary te posłużyły do sporządzenia krzywych Arrotta oraz wyznaczenia wartości zmian entropii magnetycznej ΔS .

Pomiar podatności magnetycznej $\chi_{AC} = \chi_{AC}(T)$ polegał na podgrzaniu badanych materiałów do temperatury $T = 400K$ bez zewnętrznego pola magnetycznego, a następnie obniżaniu temperatury badanego układu w oscylującym polu magnetycznym takim, aby wypadkowe pole równe było zeru przy jednoczesnym dokonywaniu pomiaru. Badanie w tym trybie pomiarowym pozwala na uzyskanie podatności χ_{AC} , składającej się z części rzeczywistej χ' , a także części urojonej χ'' będącej miarą strat magnetycznych. Maksimum $\chi'(T)$ występuje tutaj w temperaturze magnetycznego przejścia fazowego T_C i posłużyło do jej wyznaczenia.

**6.3.1. Własności magnetyczne związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$,
gdzie $x = 0.00, 0.05, 0.15, 0.50, 0.80, 1.00$.**

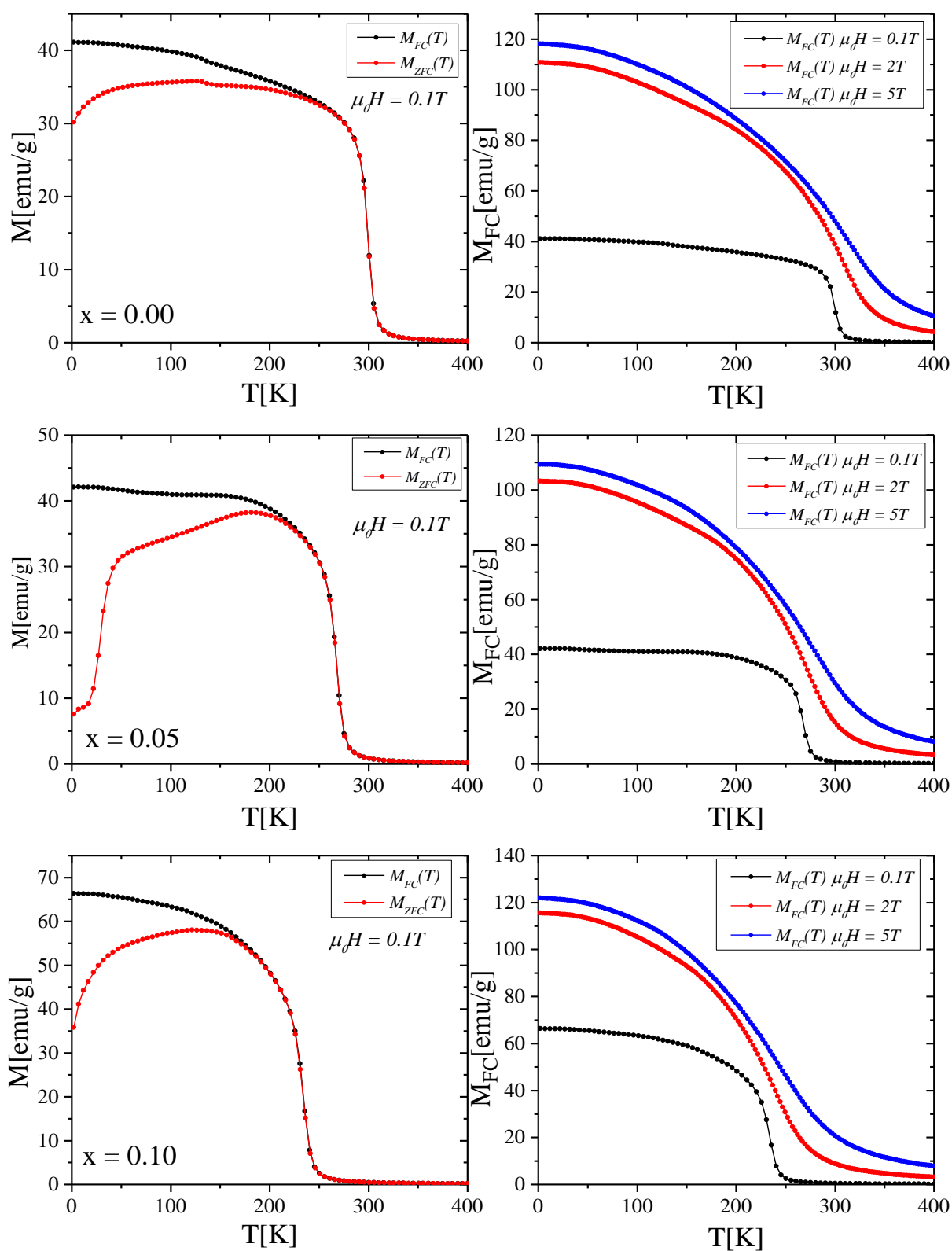
Jedną z istotniejszych własności fizycznych materiałów magnetycznych jest zmiana ich magnetyzacji M w funkcji temperatury. Krzywe termomagnetyczne badanych związków z szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$ przebadane w trybach $M_{FC}(T)$ i $M_{ZFC}(T)$ i przedstawiono na rysunkach 78.-80. Na ich podstawie wyznaczono wartości namagnesowania $M_{FC}(T = 2K)$, a także wartości temperatur uporządkowania magnetycznego $T_C(x)$ dla różnych trybów pomiarowych i różnych zewnętrznych pól magnetycznych. Natomiast na rys. 81. przedstawiono znormalizowane przebiegi podatności χ_{AC} , z których otrzymano wartości $T_C(x)$ jako maksimum zmian. Wyniki te zebrano w tab. 16. i 17.

$Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$	$M_{FC}(2K) [emu/g]$		
	$\mu_0H = 0.1T$	$\mu_0H = 2T$	$\mu_0H = 5T$
$x = 0.00$	41.1	110.7	118.7
$x = 0.05$	42.1	103.2	109.3
$x = 0.10$	66.5	115.6	121.9
$x = 0.15$	72.6	118.6	123.6
$x = 0.50$	55.1	133.1	139.8
$x = 0.80$	50.8	133.5	143.1
$x = 1.00$	67.9	136.8	141.9

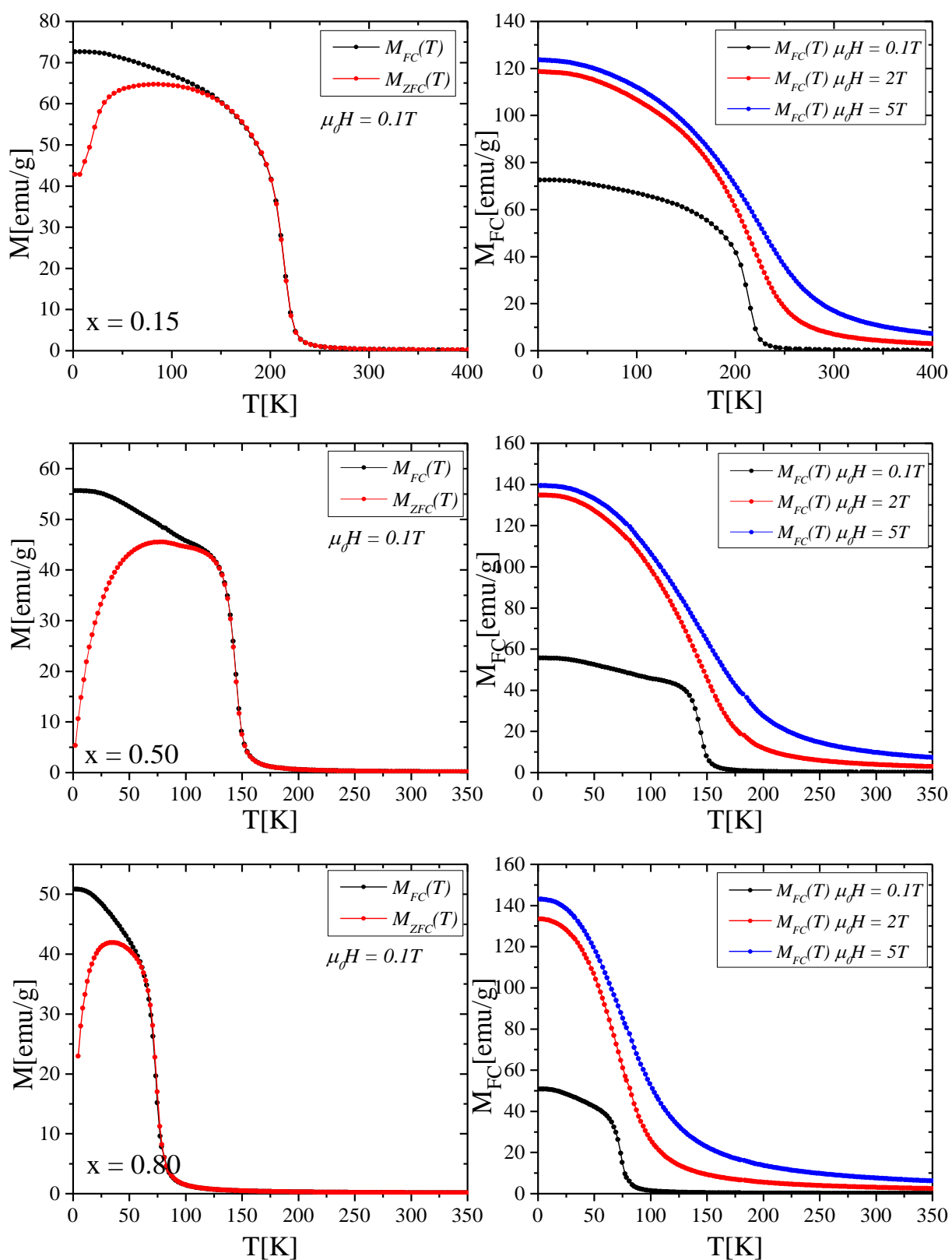
Tab. 16. Wartości namagnesowania w 2K w trybie FC dla związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$.

$Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$	$T_C[K]$				
	$M_{ZFC} \mu_0H = 0.1T$	M_{FC}			χ_{AC}
		$\mu_0H = 0.1T$	$\mu_0H = 2T$	$\mu_0H = 5T$	
$x = 0.00$	300.7	300.7	307.1	309.5	295.3
$x = 0.05$	266.0	265.5	272.1	274.5	265.4
$x = 0.10$	235.1	235.6	237.0	242.0	230.8
$x = 0.15$	211.2	215.6	219.5	222.1	209.9
$x = 0.50$	144.8	144.5	149.5	151.1	142.3
$x = 0.80$	74.6	74.3	78.1	83.0	71.5
$x = 1.00$	51.3	51.6	55.3	57.4	51.6

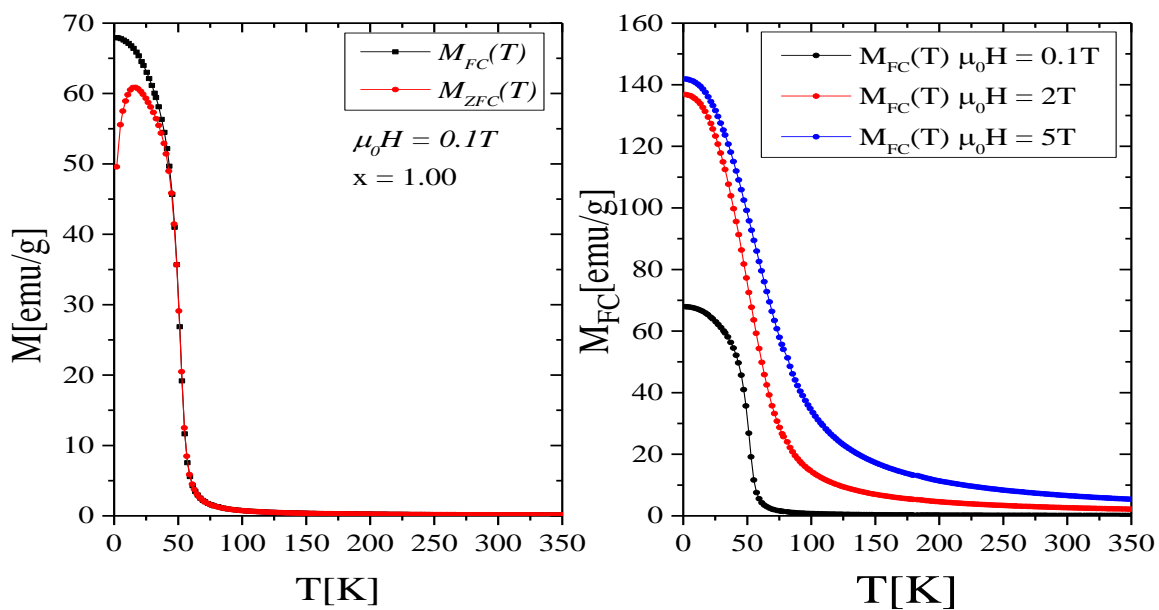
Tab. 17. Wartości T_C uzyskane w trybach FC, ZFC oraz AC przy różnych wartościach pól magnetycznych dla związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$.



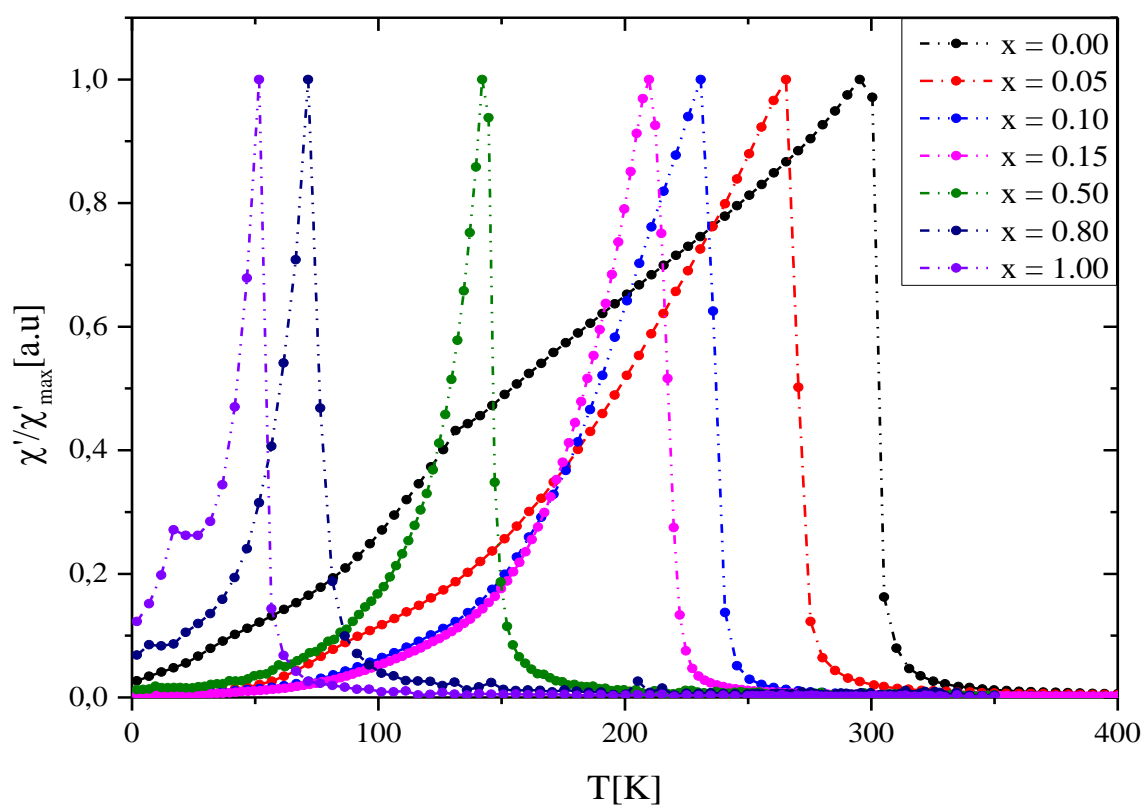
Rys. 78. Namagnesowanie w funkcji temperatury dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$.



Rys. 79. Namagnesowanie w funkcji temperatury dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$.



Rys. 80. Namagnesowanie w funkcji temperatury $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Ni_2$.



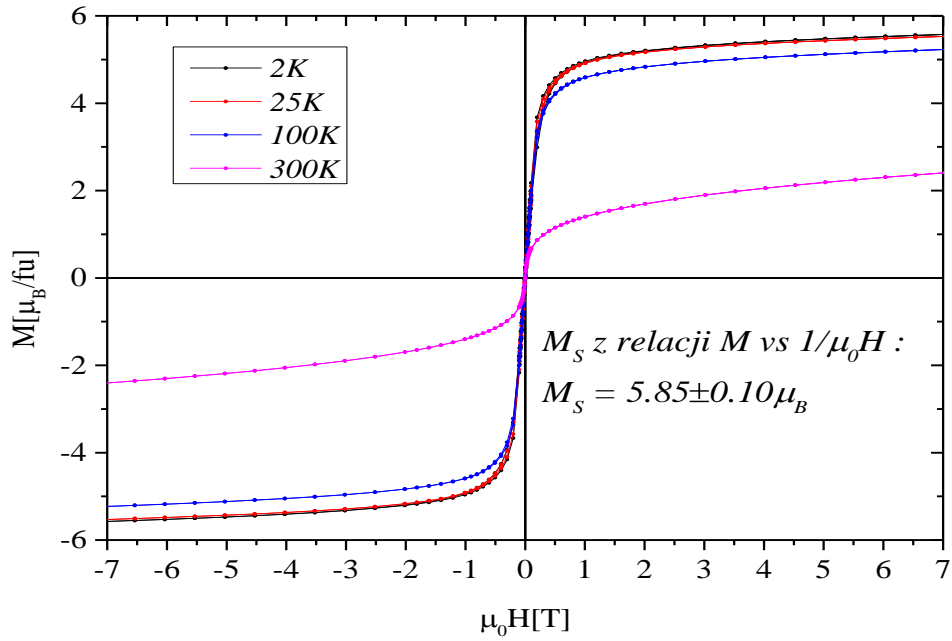
Rys. 81. Znormalizowana podatność $\chi_{AC}(T)$ dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$.

Dla próbki bazowej zaobserwowano nieduże zaburzenie w przebiegu krzywych termomagnetycznych w okolicy temperatury $T = 131K$, które związane jest najprawdopodobniej z częściową reorientacją spinów. Podobne zachowanie zaobserwowano w innych fazach Lavesa np. $TbNi_2$ [95]. Z przedstawionych zależności wynika także, że wzrost stężenia Ni w szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$ spowodował szerokie zmiany własności magnetycznych. W krzywych $M_{FC}(T)$ oraz $M_{ZFC}(T)$ dla pola $\mu_0H = 0.1T$ zmianom uległy kształty przebiegów termomagnetycznych w stosunku do próbki bazowej oraz nastąpiły zmiany wartości namagnesowania w $M_{FC}(T = 2K)$. Zmiany w kształtach $M = M(T)$ związane są najprawdopodobniej z obecnością pewnego nieporządku strukturalno-magnetycznego oraz z efektami domenowymi, które mogą wpływać na niemonotoniczne zachowanie się $M_{FC}(T = 2K)$ (tab. 15.). Dla pola $\mu_0H = 5T$, gdzie nastąpił zanik struktury domenowej, niemonotoniczne zmiany $M_{FC}(T = 2K)$ związane są być może z wpływem obcych faz w niektórych próbkach. W związku z $x = 0.05$ na podstawie pomiarów $M = M(\mu_0H)$ odnotowano obecność obcej niezidentyfikowanej twardszej magnetycznie fazy niezaobserwowanej w wynikach rentgenowskich (rys. 83.), natomiast dla $x = 0.80$ i $x = 1.00$ badania rentgenowskie ujawniły obecność dodatkowych faz magnetycznych, tj. Tb_2O_3 oraz $TbNi$. Oba te związki posiadają mniejszy moment nasycenia w porównaniu ze związkami nominalnymi, co najprawdopodobniej przekłada się na mniejszą wartość wypadkowego namagnesowania tychże próbek.

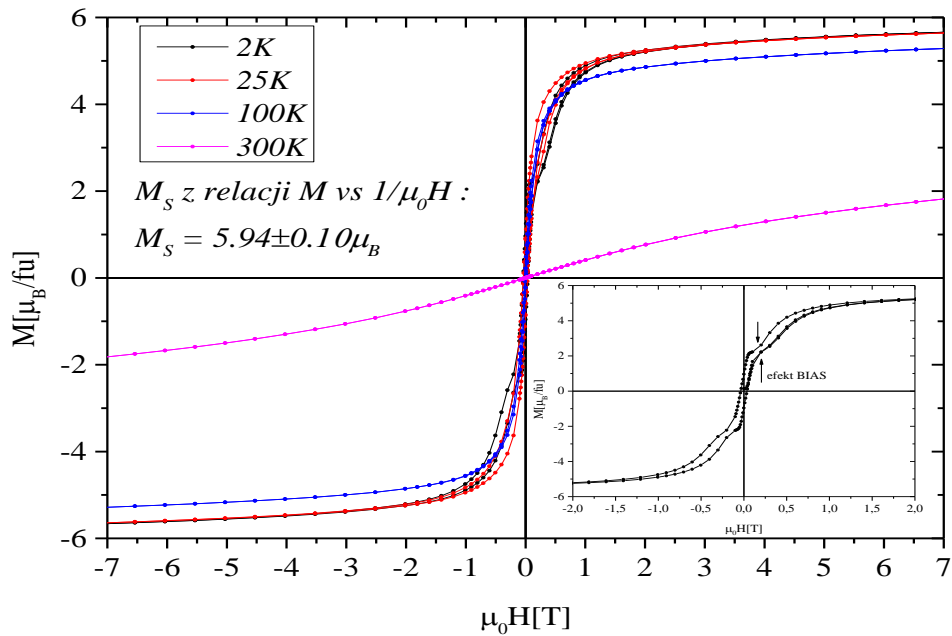
Wzrost stężenia Ni wpłynął także na obniżenie się wartości $T_C(x)$ w badanych układach, co związane jest z osłabieniem oddziaływań wymiennych (patrz rezultaty tab. 17.). Warto zauważyć także, że ze wzrostem zewnętrznego pola magnetycznego nastąpiło przesunięcie się $T_C(\mu_0H)$ w kierunku wyższych temperatur. Jedną z możliwych przyczyn takiego zachowania jest konkurencja energii termicznej z energią oddziaływania zewnętrznego pola magnetycznego z momentami magnetycznymi próbki. Wraz z przykładanym polem rośnie energia oddziaływania $U = -M \cdot H$. Zewnętrzne pole magnetyczne orientuje momenty magnetyczne powodując, że konieczne staje się dostarczenie większej energii termicznej celem zniwelowania otrzymanego uporządkowania magnetycznego. Kolejnym powodem wyżej wymienionych zmian mogą być efekty magnetoobjętościowe wywołane przyłożonym zewnętrznym polem magnetycznym. Na wzrost wartości T_C wraz ze zwiększeniem zewnętrznego pola magnetycznego mógł wpłynąć także czynnik odmagnesowania związany z kształtem próbki oraz fakt, że pole magnetyczne działające na próbkę stanowi sumę zewnętrznego i wewnętrznego pola magnetycznego.

W przypadku wzrastającej wartości zewnętrznego pola magnetycznego obserwuje się wtedy rozmycie w okolicy przejścia fazowego [86].

Na rys. 82. oraz 83. przedstawiono przebieg histerez magnetycznych dla związku bazowego oraz $x = 0.05$ w temperaturach $T = 2K, 25K, 100K$ oraz $300K$ (pozostałe rezultaty zamieszczono w aneksie 1.).



Rys. 82. Pelen przebieg $M = M(\mu_0H)$ dla związku $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Co_2$.



Rys. 83. Pelen przebieg $M = M(\mu_0H)$ dla próbki $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Ni_{0.05})_2$.

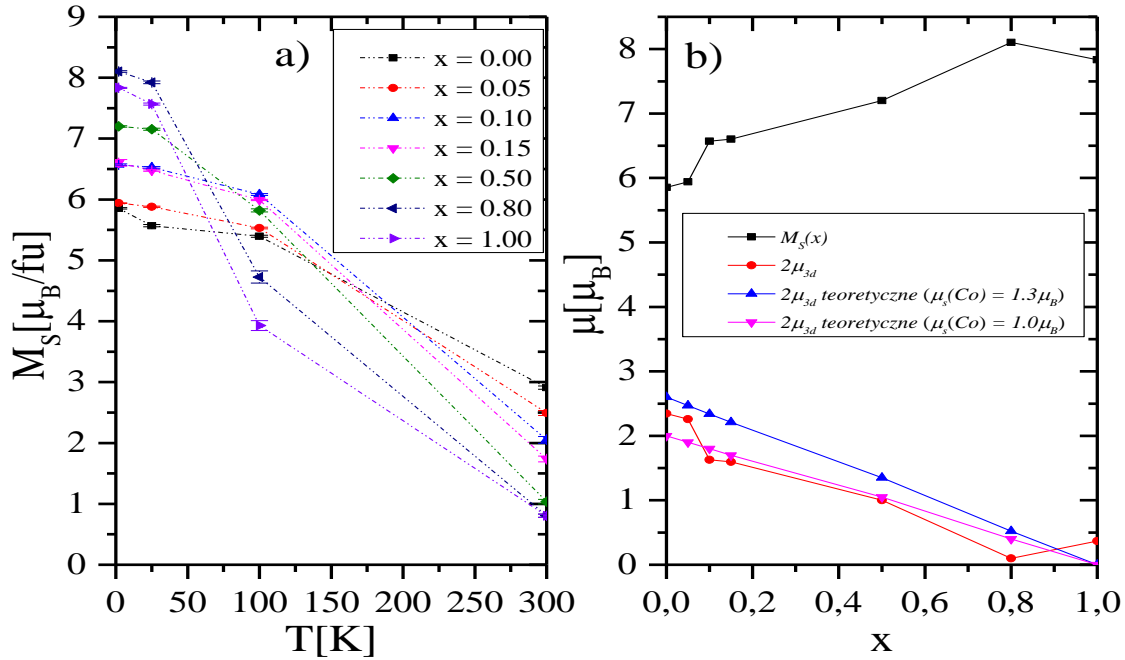
Wszystkie wyznaczone pętle histerezy odznaczają się symetrycznym przebiegiem po zmianie kierunku zewnętrznego pola magnetycznego, poza $x = 0.05$, gdzie odnotowana została deformacja (rys. 83.) sugerującą oddziaływanie pomiędzy fazą twardszą oraz miększą magnetycznie (tzw. efekt BIAS [96]). Badanie rentgenowskie nie wykazało obecności obcych faz dla tego związku, co sugeruje, że jego ilość może być mniejsza niż czułość dyfraktometru XRD ($<5\%$ obj.). Efekt ten w widoczny sposób wpływa na wartości M_R oraz $\mu_0 H_C$.

Momenty nasycenia dla związków z szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$ (a także dla pozostałych związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}A_x)_2$) otrzymano poprzez ekstrapolację zewnętrznego pola magnetycznego do nieskończoności, tj. wykreślając zależność $M = M(1/\mu_0 H)$ oraz dokonując dopasowania funkcji liniowej do zmian, gdzie $M = M(\mu_0 H)$ przybierały charakter liniowy. Dla każdej z badanych próbek tego typu zmiany następują dla przedziału pola magnetycznego $5T - 7T$, co świadczy o tym, że w tymże przedziale nastąpił zanik struktury domenowej, a wypadkowe momenty magnetyczne ulegają stopniowemu obrotowi w kierunku przykładanego pola. Dokładana i jednoznaczna analiza rozkładu momentów magnetycznych na poszczególnych atomach wchodzących w skład badanych próbek nie jest możliwa w oparciu jedynie o badania magnetyczne z wykorzystaniem SQUIDU i wymaga wykorzystania techniki dyfrakcji neutronów. Można jednak wykonać analizę jakościową dokonując szeregu założeń:

- Zakładamy, że w układach RCo_2 , wartość momentu nasycenia dla jonu R^{3+} w stanie podstawowym można opisać poprzez wyrażenie $\mu_S [R] = g_J J$.
- Wartość momentu magnetycznego dla Co w związkach RCo_2 z ciężkimi pierwiastkami ziem rzadkich jest równa ok. $\mu_S [Co] = 1.00\mu_B$ oraz moment ten skierowany jest antyrównolegle do momentów jonów R^{3+} [2]
- Oszacowania wartości momentów podsieci $3d$ dla zmieniających się wartości x dokonuje się przy założeniu, że Ni posiada słaby moment magnetyczny równy $\mu_S [Ni] = 0.05\mu_B$ i podobnie jak w przypadku Co skierowany jest on antyrównolegle do momentów magnetycznych pierwiastków ziem rzadkich.
- Moment znajdujący się na podsieci ziemi rzadkiej przyjęto tutaj jako wartość $\mu_S [R] = 0.4 \mu_{Gd} + 0.6 \mu_{Tb}$, gdzie $\mu_{Gd} = g_J J = 7 \mu_B$, zaś $\mu_{Tb} = g_J J = 9 \mu_B$. Wartość ta wynosi $8.2 \mu_B$.

Na podstawie analizy wyników (patrz rys. 82.-83., a także aneks 1.) otrzymano wartości namagnesowania nasycenia $M_S(T)$ przedstawione na rys. 84.a) oraz wartości momentów magnetycznych przypadających na podsieć $3d$, które przedstawia rys. 84.b), gdzie

kolorem czarnym oznaczono otrzymane momenty nasycenia M_S w $T = 2K$, czerwonym – momenty magnetyczne przypadające na podsić $3d$, niebieskim – średni moment $3d$ obliczony przy założeniu, że $\mu_{Co} = 1.30\mu_B$, fioletowym – średni moment $3d$ obliczony przy założeniu, że $\mu_{Co} = 1.00\mu_B$

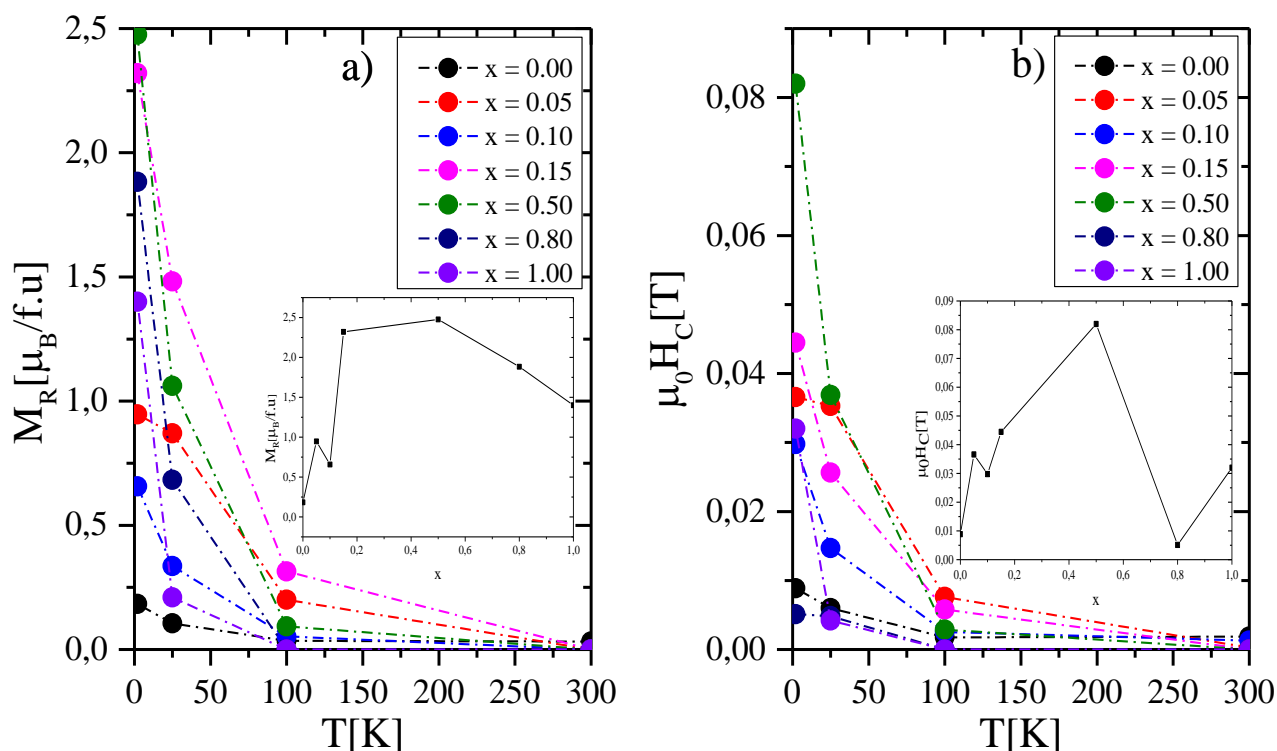


Rys. 84. a) Zmiany nasycenia M_S w funkcji temperatury. b) Zmiany $M_S(T = 2K)$ w funkcji x .

Otrzymane wyniki wskazują na monotoniczny wzrost wartości namagnesowania nasycenia $M_S(x)$ dla wszystkich próbek poza $x = 1.00$, dla której stwierdzone były domieszki obcych faz magnetycznych. Dla związku bazowego ($x=0.00$) moment magnetyczny przypadający na podsić $3d$ Co wynosi $2.34\mu_B$, co oznacza, że na atom Co przypada $\mu_{Co} = 1.17\mu_B$. Biorąc pod uwagę wyniki z dyfrakcji neutronów dla $TbCo_2$ [63] oraz $GdCo_2$ [32], gdzie wartości momentu magnetycznego na atom Co wynosiły odpowiednio $1.30\mu_B$ i $\mu_{Co} = 1.00\mu_B$ można obliczyć moment na podsić $3d$ w związku $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Co_2$ jako $(0.4 \cdot 1.00\mu_B + 0.6 \cdot 1.30\mu_B) \cdot 2$, co daje wartość $2.36\mu_B$, która jest zbliżona do tej uzyskanej z M_S w $T = 2K$. Wynik ten sugeruje, że własności magnetyczne Co mogą zależeć od jego najbliższego otoczenia. Dla pozostałych związków wyznaczono średnie momenty przypadające na podsić $3d$. Otrzymane wyniki pokazują (patrz rys. 84.b)), że dla $x = 0.05$ moment magnetyczny Co znajduje się pomiędzy wartościami założonymi teoretycznie, tj. $\mu_{Co} = 1.30\mu_B$ i $\mu_{Co} = 1.00\mu_B$, podczas gdy dla $x = 0.10, 0.15, 0.50$ moment ten zbliżony

jest do wartości $1.00\mu_B$. Odstępstwa dla $x = 0.80$ i $x = 1.00$ od wartości Co założonych teoretycznie spowodowane są najprawdopodobniej domieszkami niepożądanych faz.

Na rys. 85. przedstawiono zależności namagnesowania resztkowego M_R oraz pola koercji $\mu_0 H_C$ od zmian temperatury oraz koncentracji Ni .



Rys. 85. a) Zmiany namagnesowania resztkowego M_R w funkcji temperatury i koncentracji Ni .
b) Zmiany $\mu_0 H_C$ w funkcji temperatury i koncentracji Ni .

Wartości M_R maleją wraz ze wzrostem temperatury (rys. 85.a)). Wraz ze wzrostem stężenia Ni wzrasta wartość $M_R(x)$, aż do osiągnięcia wartości maksymalnej dla $x = 0.50$, podczas gdy dla kolejnych próbek wartość ta maleje, co związane jest być może ze wzrostem nieporządku strukturalno-magnetycznego. Z regularnej tendencji wzrostowej do $x = 0.50$ wyłamuje się próbka z $x = 0.05$, gdzie na skutek efektu BIAS twardsza magnetycznie faza najprawdopodobniej „przykryła” remanencję związku wyjściowego.

Na rys. 85.b) przedstawiono zmiany pola koercji w funkcji temperatury i koncentracji Ni . Poza $x = 0.05$ (twardsza faza magnetycznie „przykrywa” koercję związku wyjściowego) odnotowano monotoniczny wzrost wartości $\mu_0 H_C(x)$ wraz ze wzrostem Ni do wartości $x = 0.50$. Zmiany te być może związane są ze wzrostem anizotropii magnetycznej (zmian sprzężenia spin-orbita na skutek domieszkowania). Zmiana oddziaływań spin-orbita wpływa na stałą anizotropii magnetokrystalicznej, której pierwiastek kwadratowy proporcjonalny jest

do pola koercji. Innym możliwym powodem wzrostu pola koercji może być wzrost nieporządku strukturalnego oraz magnetycznego.

Na rys. 86. przedstawiono zmiany odwrotności podatności dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$, gdzie $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.50, 0.80, 1.00$ wraz z dopasowanym prawem Curie-Weissa. Dane otrzymane z dopasowania zestawiono w tab. 18.

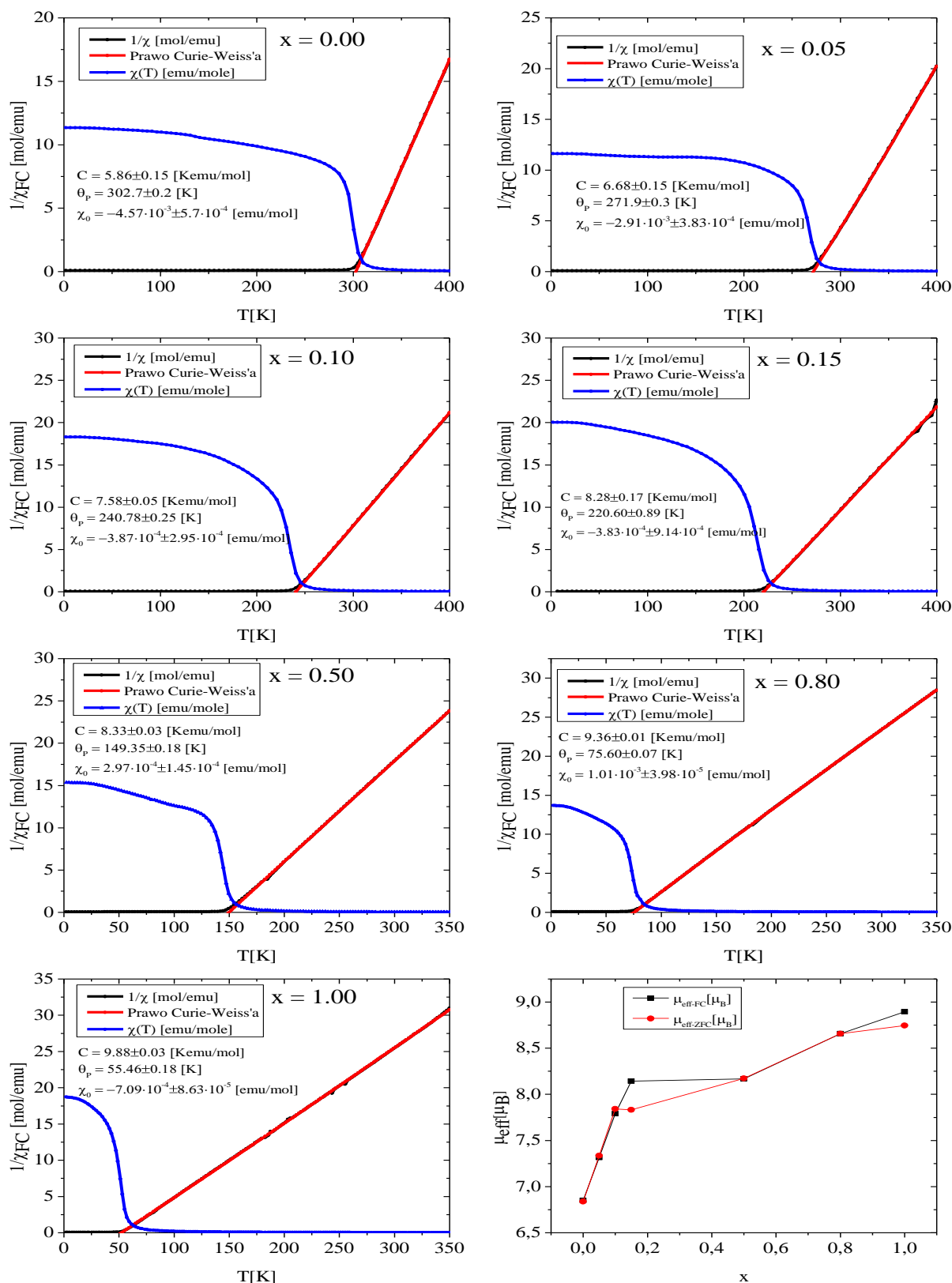
$Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$	$\Theta_P[K]$	$\mu_{eff}/f_u [\mu_B]$
$x = 0.00$	304.1	6.85
$x = 0.05$	280.3	7.31
$x = 0.10$	257.1	7.79
$x = 0.15$	214.5	8.14
$x = 0.50$	133.2	8.17
$x = 0.80$	73.9	8.65
$x = 1.00$	53.6	8.90

Tab. 18. Wartości momentów efektywnych $\mu_{eff}(x)$ i temperatur $\theta_P(x)$ dla związków z $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$.

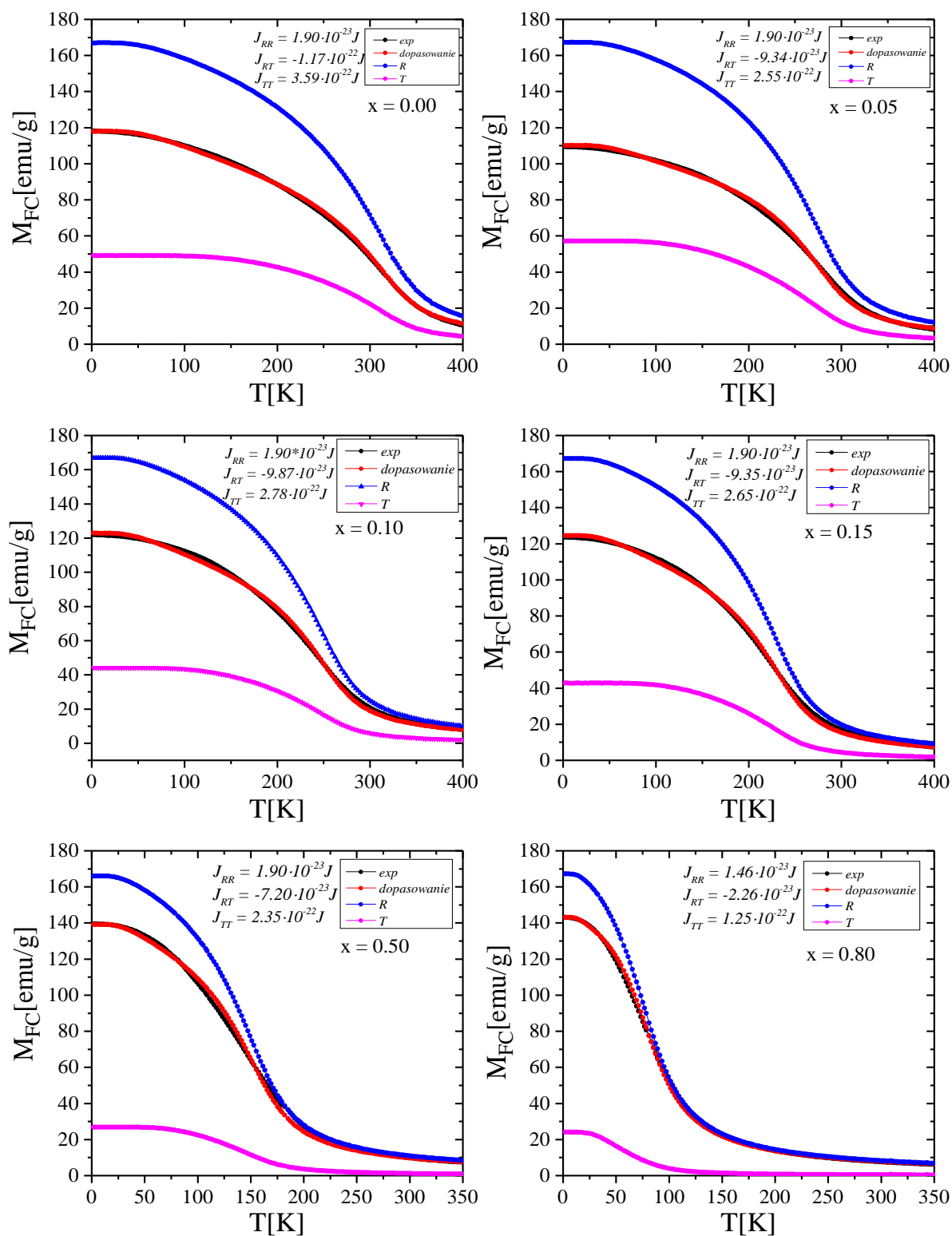
Na podstawie rys. 86. i tab. 18. zauważyć można, że wzrost stężenia Ni w badanym szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$ spowodował monotoniczny wzrost wartości magnetycznych momentów efektywnych μ_{eff} . Największa wartość μ_{eff} odnotowana została dla $x = 1.00$. Wartość ta zbliżona jest od wartości $\mu_{eff} = 0.4\mu_{eff}(Gd) + 0.6\mu_{eff}(Tb) = 9.008\mu_B$. Wzrost wartości momentów efektywnych związany jest z najprawdopodobniej z ubytkiem atomów Co zorientowanych antyrównolegle do momentów podsieci ziemi rzadkiej.

Wartości $\Theta_P[K]$ maleją wraz ze zwiększającą się ilością Ni i są nieco większe w porównaniu z wartościami T_C .

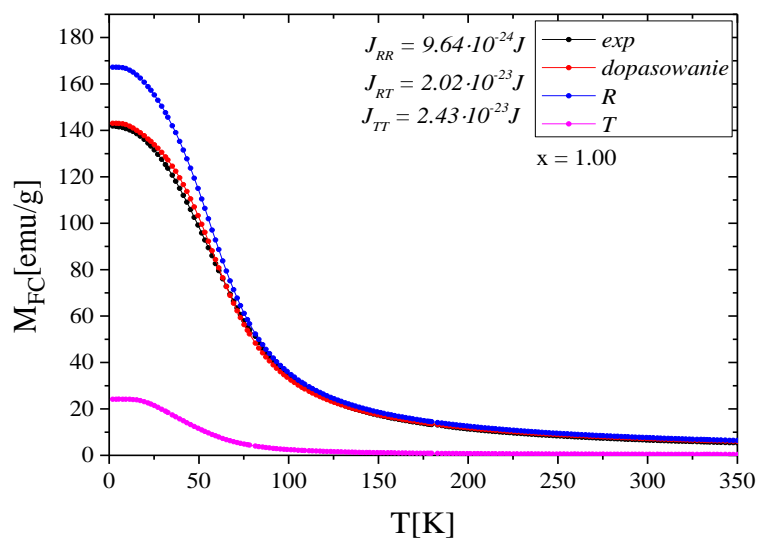
Na podstawie równań (21-25) wyznaczono uśrednione wartości całek wymiany pomiędzy poszczególnymi podsieciami. Wyniki zebrano na rys. 87. i 88. i tab. 19.



Rys. 86. Odwrotność podatności dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$ wraz z dopasowanym prawem Curie-Weissa oraz momenty efektywne.



Rys. 87. Model MFT ciałek wymiany dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$.



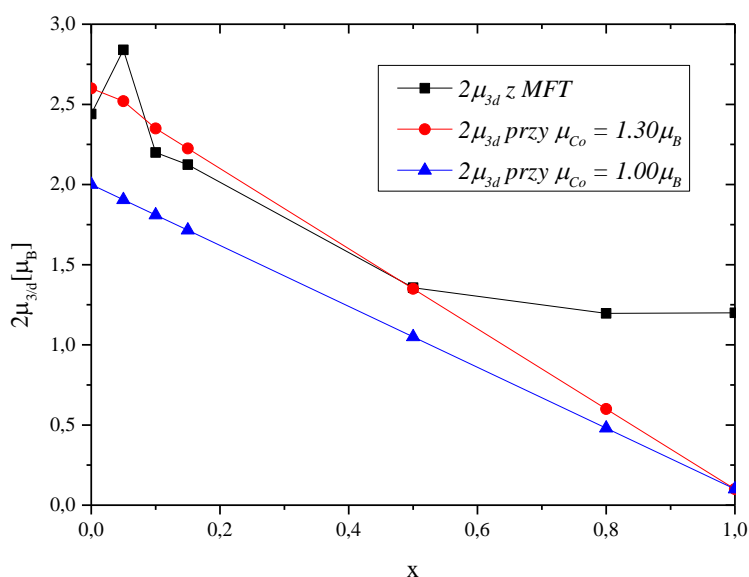
Rys. 88. Model MFT całek wymiany dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Ni_2$.

$Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$	$J_{R-R} [10^{-23} J]$	$J_{R-T} [10^{-23} J]$	$J_{T-T} [10^{-22} J]$	$2\mu_{3d} [\mu_B]$
$x = 0.00$	1.90	- 11.7	3.59	2.44
$x = 0.05$	1.90	- 9.34	2.55	2.88
$x = 0.10$	1.90	- 9.87	2.78	2.20
$x = 0.15$	1.90	- 9.35	2.65	2.09
$x = 0.50$	1.90	- 7.29	2.38	1.36
$x = 0.80$	1.46	- 2.26	1.25	1.18
$x = 1.00$	0.96	- 2.02	0.24	1.20

Tab. 19. Całki wymiany oraz momenty magnetyczne przypadające na podsić $2\mu_{3d}(x)$.

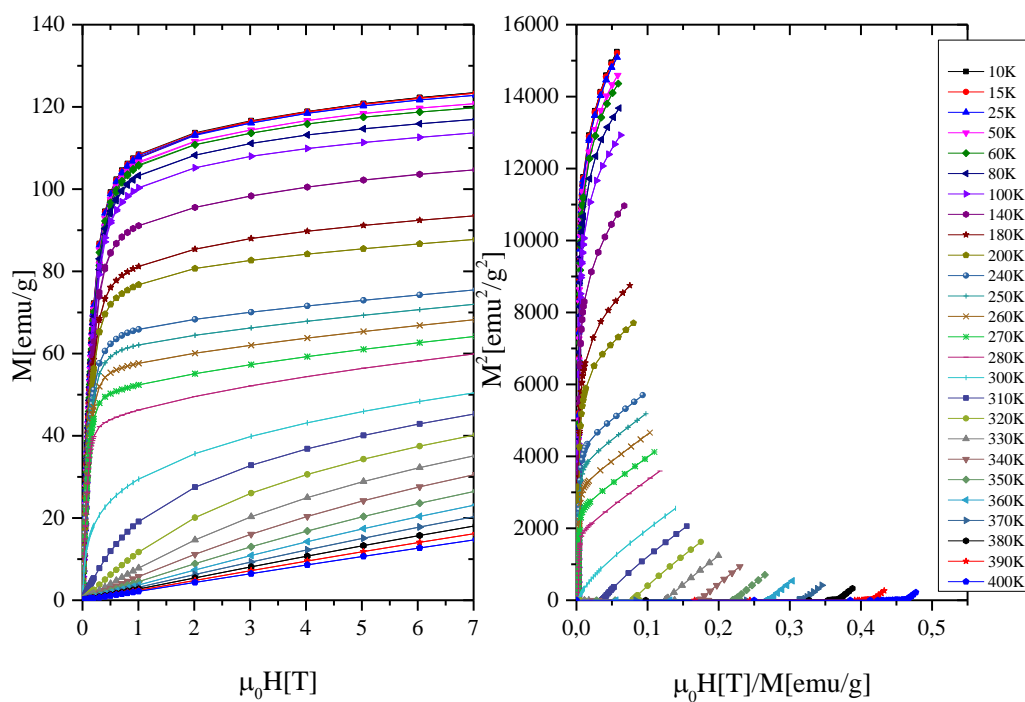
Otrzymane wyniki pokazują, że prawie dla wszystkich próbek w stosunku do bazowej oddziaływania wymienne pomiędzy podsięciami $4f-3d$ (J_{RT}), a także $3d-3d$ (J_{TT}) zmalały ze wzrostem x , podczas gdy oddziaływania w podsięci ziem rzadkich $4f-4f$ (J_{RR}) pozostały relatywnie stałe. Jednocześnie wraz ze wzrostem stężenia Ni maleją momenty magnetyczne w podsięci $3d$. Wyjątek stanowi próbka z $x = 1.00$, która występuje w nadstrukturze związku, a także zawiera dużą ilość Tb_2O_3 . Spadek wartości całek wymiany świadczy o osłabieniu oddziaływań magnetycznych pomiędzy konkretnymi podsięciami magnetycznymi. Zachowanie to spowodowane jest tym, że atomy Ni są słabsze magnetycznie (niemagnetyczne) w porównaniu z atomami Co , a kolejne podstawienia powodują

rozrzedzenie magnetycznej podsieci. Otrzymane momenty magnetyczne z teorii *MFT* przedstawiono na rys. 89.



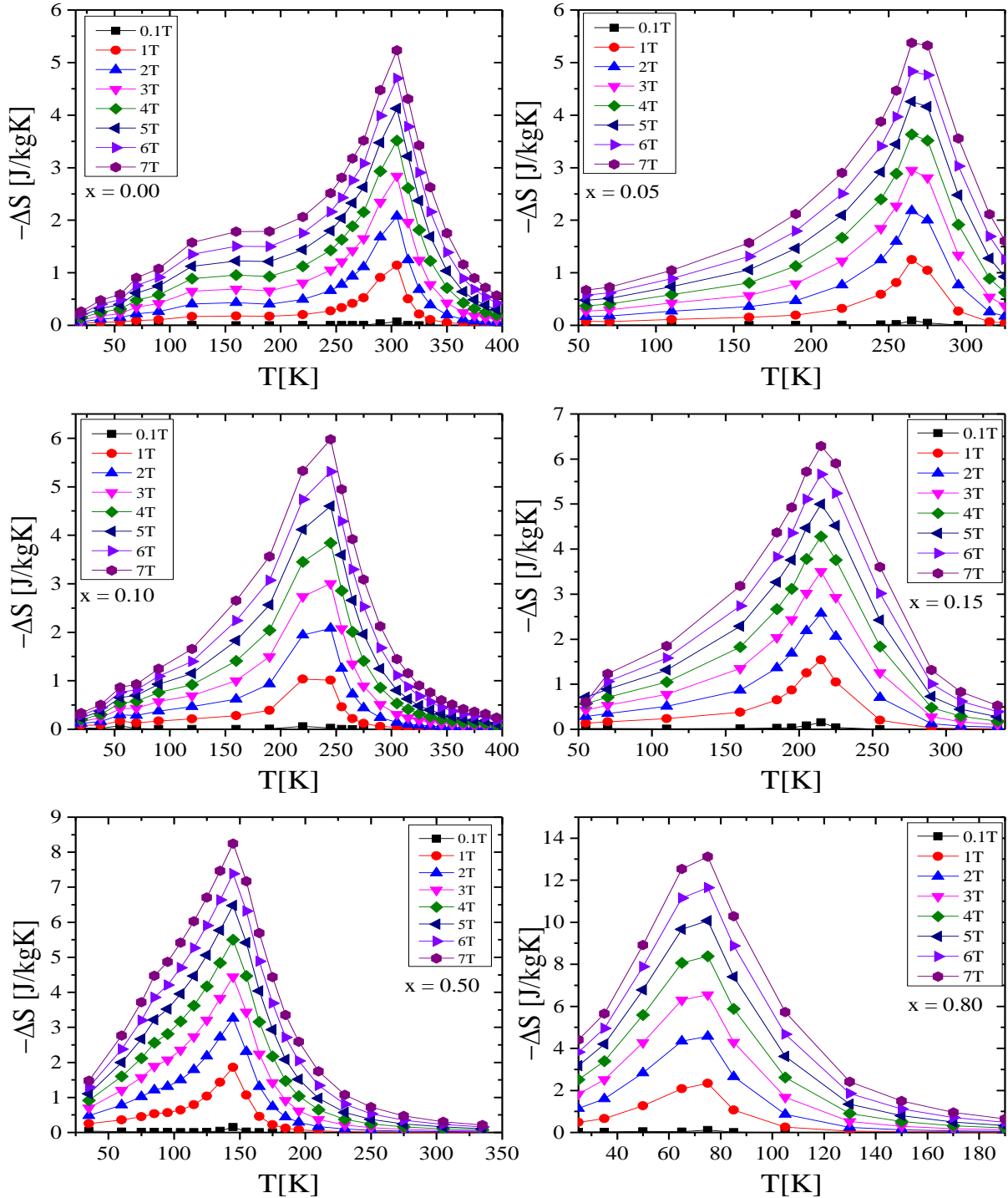
Rys. 89. Średnie momenty magnetyczne $2\mu_{3d}(x)$ otrzymane z teorii *MFT* dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$.

Na rys. 90. przedstawiono izotermy magnetyczne oraz krzywe Arrotta dla związku bazowego (pozostałe wyniki zamieszczono w aneksie1.).

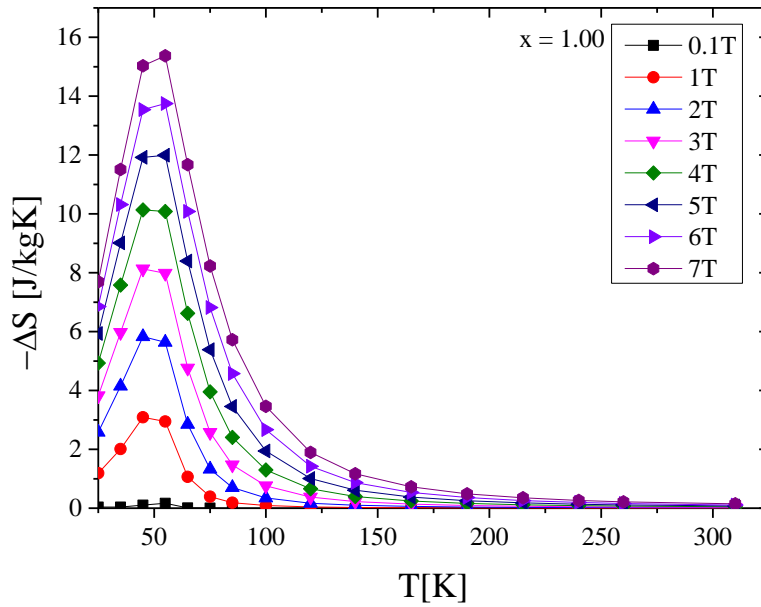


Rys. 90. Krzywe namagnesowania $M = M(\mu_0 H)$ oraz krzywe Arrotta dla związku bazowego.

Na podstawie otrzymanych izoterm magnetycznych wyznaczono zmiany entropii magnetycznej w funkcji temperatury na podstawie relacji (31). Zmiany entropii magnetycznej opisują efekt magnetokaloryczny charakterystyczny dla układów magnetycznych. Otrzymane rezultaty przedstawiono na rys. 91.



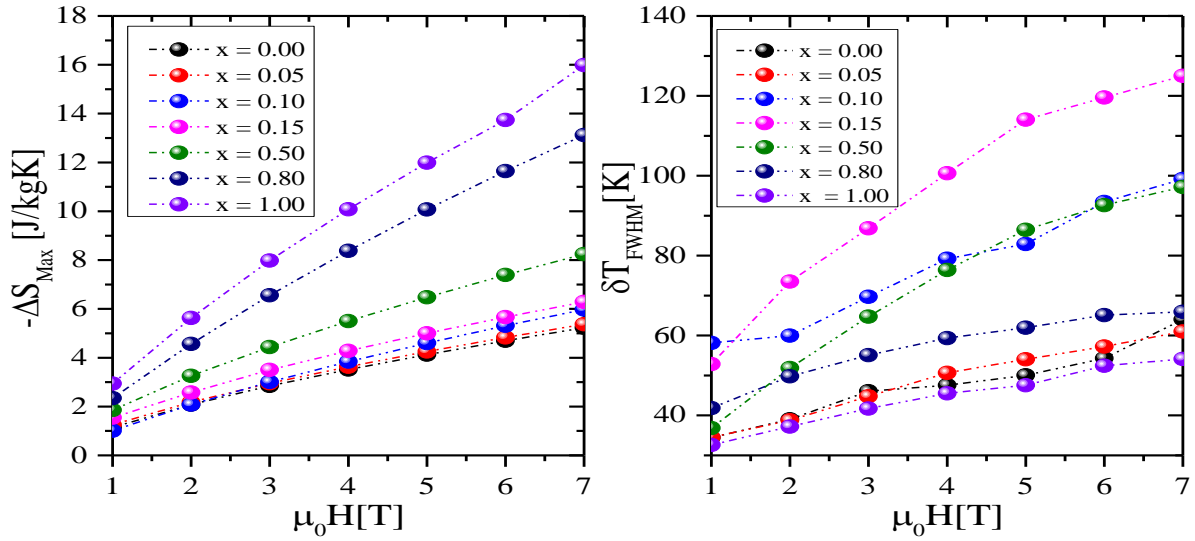
Rys. 91. Zmiany entropii magnetycznej $-\Delta S(T)$ dla związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$.



Rys. 92. Zmiany entropii magnetycznej $-\Delta S(T)$ w $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Ni_2$.

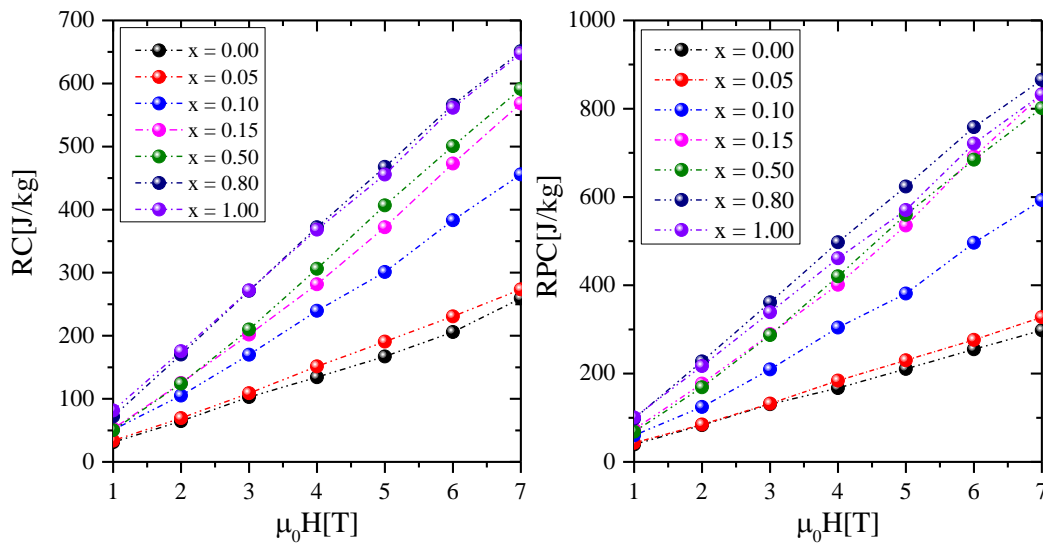
Na podstawie przedstawionych przebiegów odnotowano, że wzrost stężenia Ni w $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$ spowodował wzrost maksymalnych wartości zmian entropii magnetycznej $-\Delta S_{max}(x)$, które zawsze występują w temperaturze magnetycznego przejścia fazowego T_C . Rezultatu tego należało się spodziewać, gdyż zgodnie z relacją (30) $(\partial M/\partial T)_{\mu_0 H}$ osiąga największą wartość w T_C bądź jej okolicy. Odnotowano także, że we wszystkich badanych próbkach obserwuje się symetryczny przebiegu $-\Delta S(\mu_0 H, T)$ względem T_C jedynie dla wąskiego przedziału temperaturowego. W przypadku związku bazowego związane jest to być może z obecnością reorientacji spinowej [95], podczas gdy dla pozostałych próbek zachowanie to przypuszczalnie wynika z dużego nieporządku magnetycznego. Na podstawie zależności $\Delta S(x, \mu_0 H, T)$ wyznaczono także zmiany parametrów $\delta T_{FWHM}(x, \mu_0 H)$, $RC(x)$ oraz $RCP(x)$ (które opisane są relacjami (37) i (38)). Na rys. 93. przedstawiono zmiany $\Delta S_{max}(x, \mu_0 H)$ oraz $\delta T_{FWHM}(x, \mu_0 H)$ w funkcji koncentracji oraz przykładanego zewnętrznego pola magnetycznego $\mu_0 H$. Zauważyć można, że zmiany $\Delta S_{max}(x, \mu_0 H)$ wykazują liniowy charakter względem przykładanego pola magnetycznego. Dodatkowo odnotowano wzrost wartości $\delta T_{FWHM}(x, \mu_0 H)$ wraz ze wzrostem zawartości Ni , a także wzrostem przykładanego pola magnetycznego. Największe zmiany $\delta T_{FWHM}(x, \mu_0 H)$ nastąpiły dla próbki $x = 0.15$. Wzrost temperatury operacyjnej związany jest być może ze zmianą krzywizny $(\partial M/\partial T)_{\mu_0 H}$, na którą wpływa osłabienie oddziaływań wymiennych, a także nieporządkiem magneto-krystalicznym, gdyż zgodnie z wynikami rentgenowskimi dla próbek $x = 0.10$

i $x = 0.15$ odnotowano największe wartości parametrów $B[A^2]$ świadczących o dużym odchyleniu atomów z położenia równowagi.



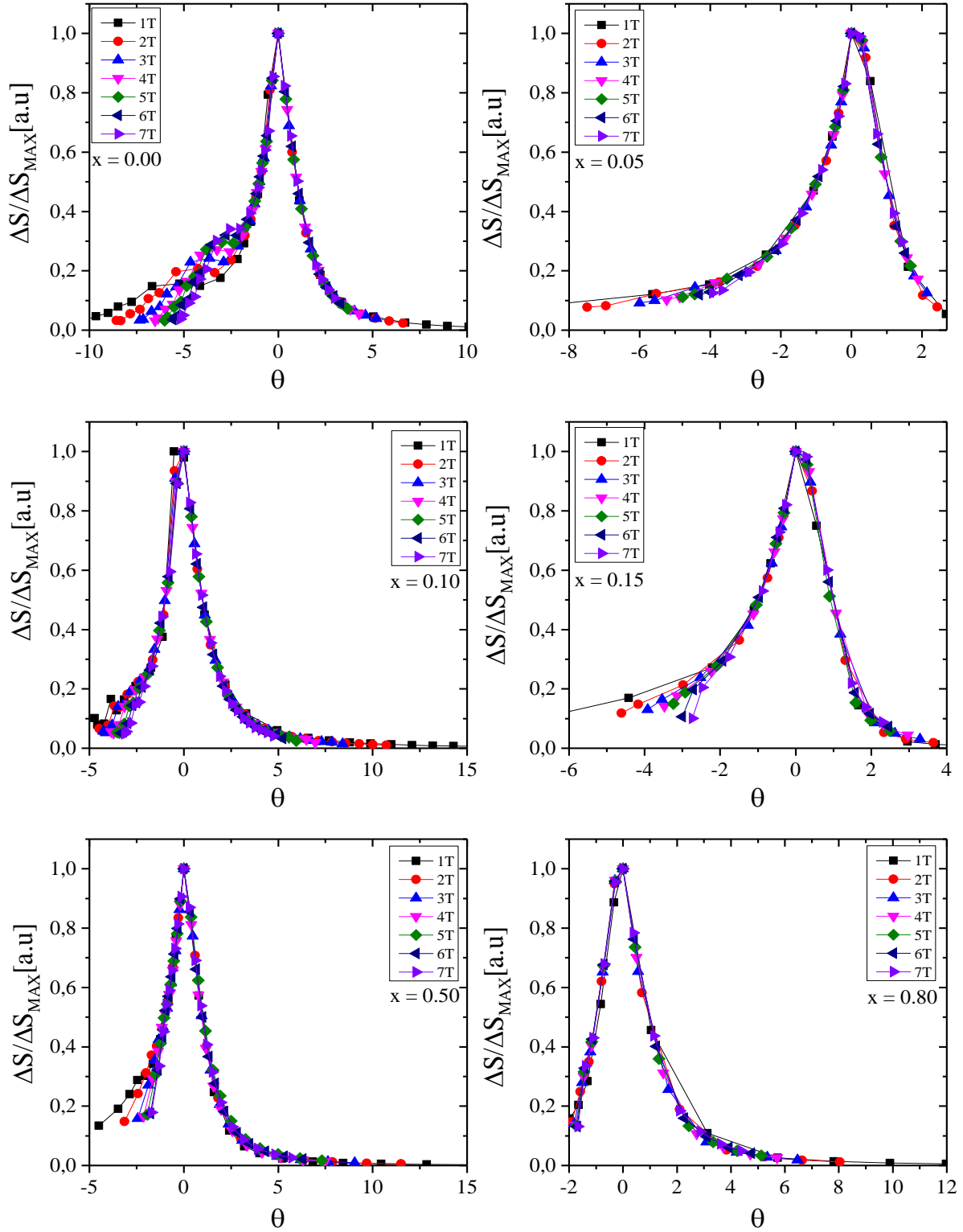
Rys. 93. Zależności $-\Delta S_{max}(x, \mu_0 H)$ oraz $\delta T_{FWHM}(x, \mu_0 H)$ dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$.

Oznaczać to może, że oprócz nieporządku magnetycznego związanego ze skomplikowanym charakterem oddziaływań magnetycznych dodatkowym czynnikiem, który spowodował zwiększenie się temperatury operacyjnej jest także wzrost nieporządku strukturalnego. Następnie po przekroczeniu wartości $x = 0.50$ nastąpił spadek wartości tego parametru do wartości zbliżonych dla związku bazowego. Wartość parametrów $\Delta S_{max}(x, \mu_0 H)$ i $\delta T_{FWHM}(x, \mu_0 H)$ silnie wpływa na wartości parametrów RC oraz RCP , co przedstawiono na rys. 94.

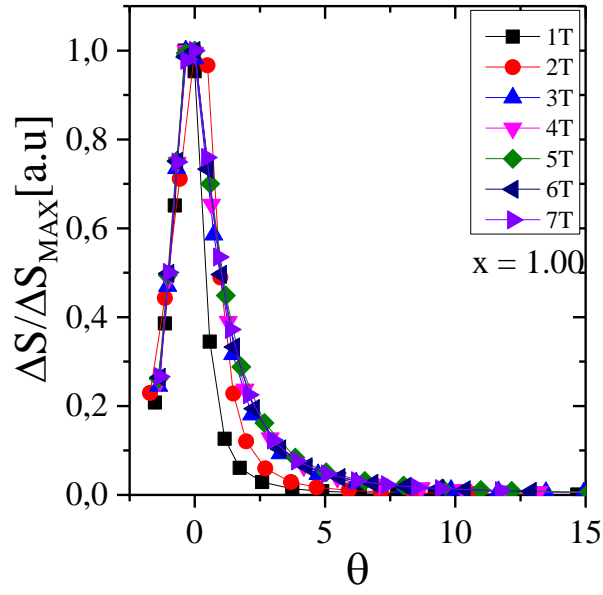


Rys. 94. Zależności parametrów $RC(x)$ oraz $RCP(x)$ w $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$.

Na podstawie zależność $\Delta S(T, \mu_0 H)$ oszacować można rząd przejścia fazowego badanych układów stosując hipotezę skalowania oraz relacje (38). Otrzymane rezultaty przedstawiono na rys. 95. i 96.



Rys. 95. Krzywe uniwersalne dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$.



Rys. 96. Krzywe uniwersalne związku $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Ni_2$.

Na przedstawionych rysunkach zauważyć można, że prawie we wszystkich próbkach zredukowane krzywe $\Delta S/\Delta S_{max}$ zbiegają się do jednej krzywej uniwersalnej w okolicy T_C , a wyniki te świadczą o tym, że w badanych związkach zachodzi przejście fazowe drugiego rodzaju. Dla związku bazowego zaobserwowano odchylenia od krzywej uniwersalnej w niskich zakresach temperatur, co spowodowane jest najprawdopodobniej częściową reorientacją spinów podsiatki $3d$. Zauważyć można także odstępstwa od zbiegania się do jednej krzywej uniwersalnej dla $x = 0.80$ i $x = 1.00$, a rozbieżności te spowodowane są najprawdopodobniej niepożądanymi domieszkami magnetycznymi.

6.3.2. Własności magnetyczne związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$, gdzie $x = 0.00, 0.05, 0.10$.

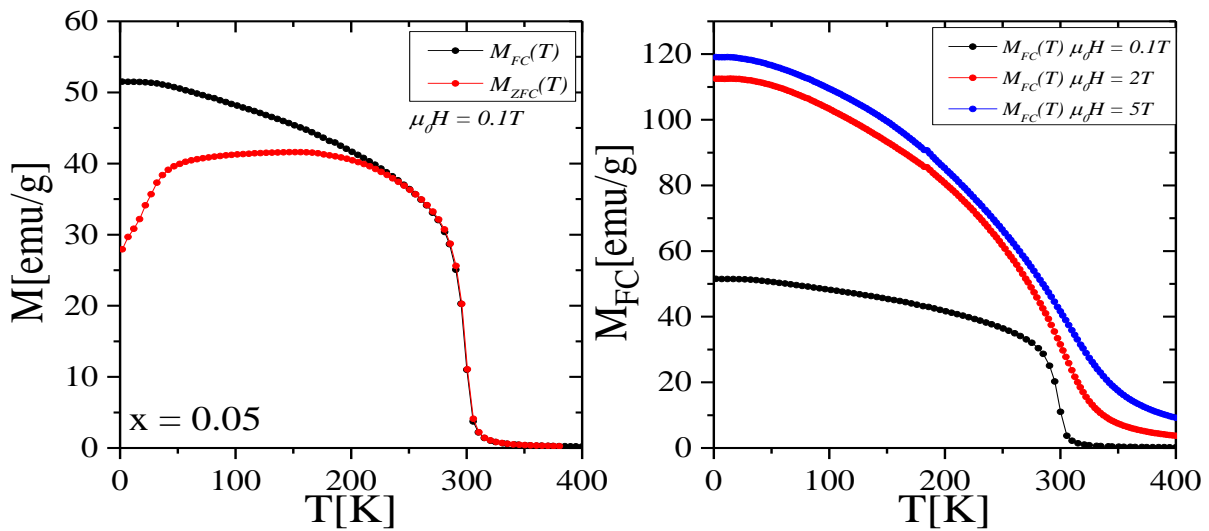
Krzywe namagnesowania dla związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$ przedstawione zostały na rys. 97. oraz 98. Wszystkie pomiary przeprowadzono w dwóch trybach $M_{FC}(T)$ i $M_{ZFC}(T)$ oraz zewnętrznych polach magnetycznych $\mu_0H = 0.1T, 2T, 5T$. Dla każdego przebiegu magnetyzacji w funkcji temperatury wyznaczono temperatury magnetycznego przejścia fazowego T_C , a także wartości $M_{FC}(T = 2K)$, natomiast na rys. 99. przedstawiono znormalizowane przebiegi podatności χ_{AC} , z których otrzymano wartości $T_C(x)$ jako maksimum zmian. Wyniki te zebrano w tab. 20. i 21.

$Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$	$M_{FC}(2K) [emu/g]$		
	$\mu_0H = 0.1T$	$\mu_0H = 2T$	$\mu_0H = 5T$
$x = 0.00$	41.1	110.7	118.7
$x = 0.05$	51.5	112.5	119.1
$x = 0.10$	44.8	111.9	117.1

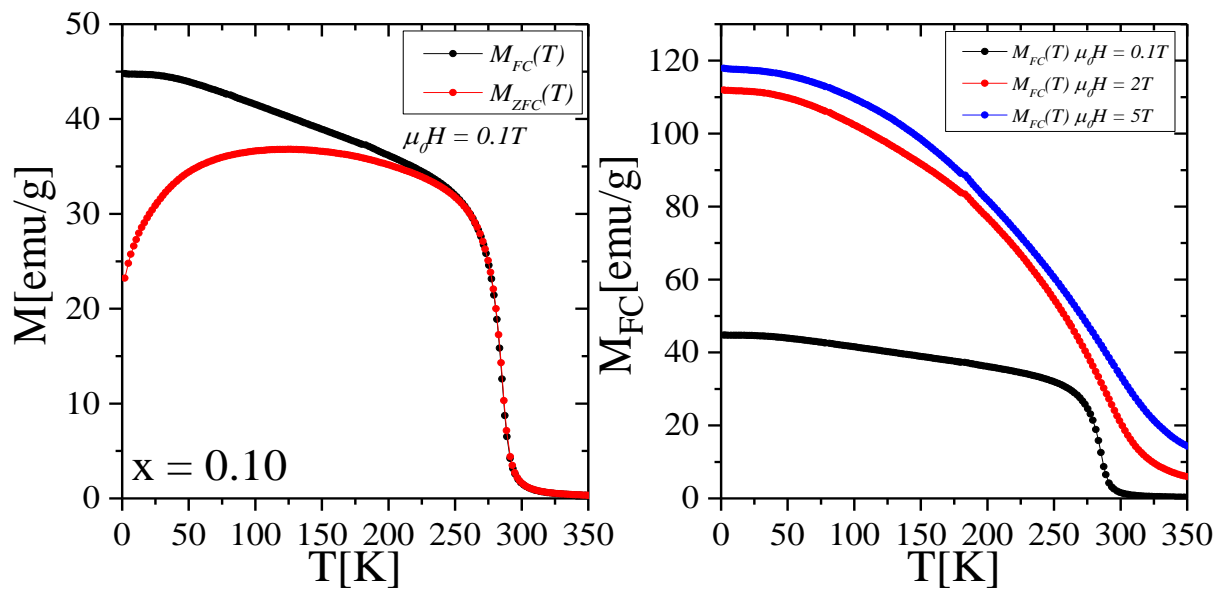
Tab. 20. Wartości namagnesowania w 2K w trybie FC dla związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$.

$Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$	$T_C[K]$				
	$M_{ZFC} \mu_0H = 0.1T$	M_{FC}			χ_{AC}
		$\mu_0H = 0.1T$	$\mu_0H = 2T$	$\mu_0H = 5T$	
$x = 0.00$	300.7	300.7	307.1	309.5	295.3
$x = 0.05$	300.7	300.1	302.2	307.2	295.4
$x = 0.10$	284.5	285.6	291.3	293.4	282.8

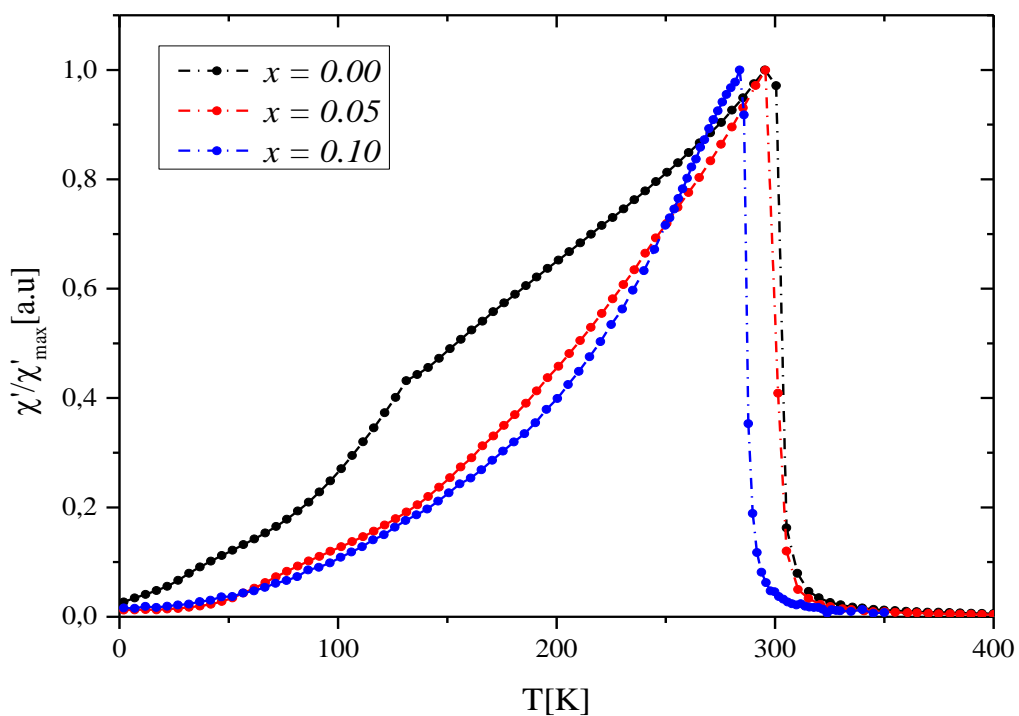
Tab. 21. Wartości $T_C(x)$ uzyskane w trybach FC, ZFC oraz AC przy różnych wartościach pól magnetycznych dla związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$.



Rys. 97. Namagnesowanie w funkcji temperatury dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Si_{0.05})_2$.



Rys. 98. Namagnesowanie w funkcji temperatury dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Si_{0.10})_2$.

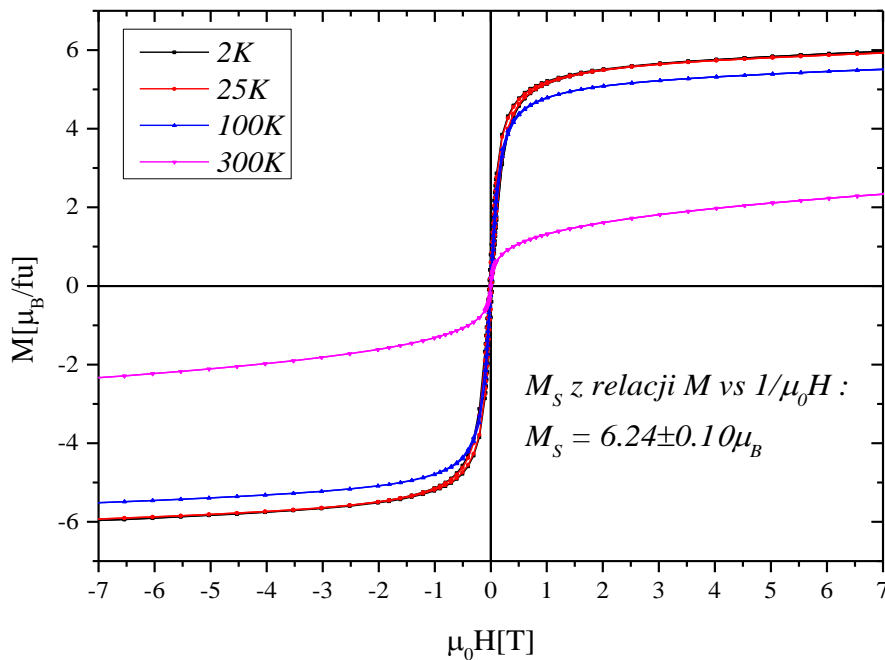


Rys. 99. Znormalizowane podatności $\chi_{AC}(T)$ dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$.

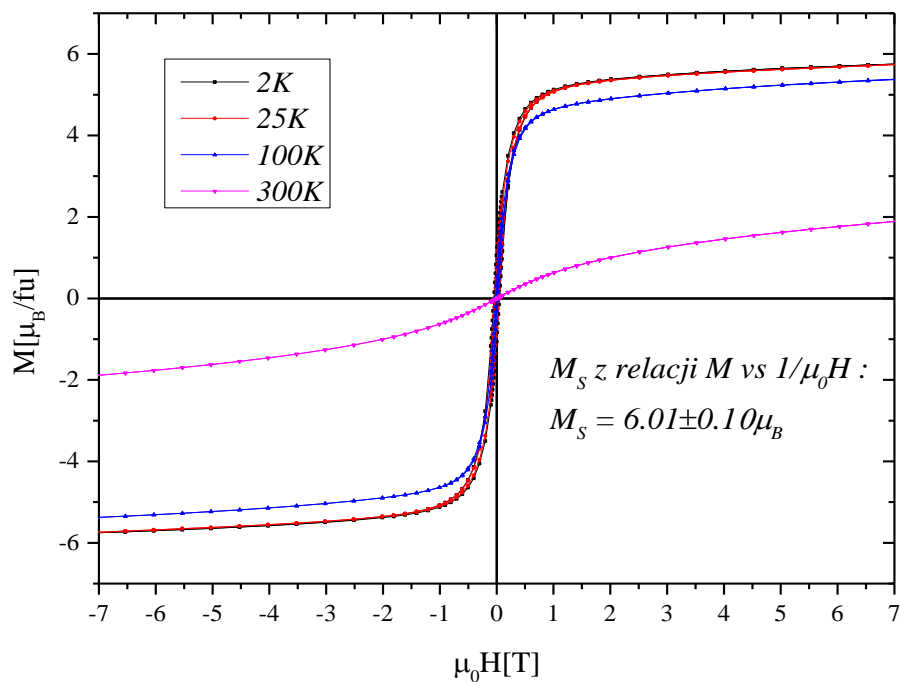
Zauważyć można, że 5% i 10% podstawienie Co/Si , poza zanikiem reorientacji spinowej w stosunku do związku bazowego nie spowodowały znaczących zmian w kształtach przebiegów termomagnetycznych. Zauważyć można także, że wraz ze wzrostem Si wzrosła

wartość $M_{FC}(T = 2K)$ dla $x = 0.05$, a następnie dla $x = 0.10$ jej obniżenie. W przypadku $x = 0.10$ związane jest to prawdopodobnie z obecnością niepożądaną domieszki magnetycznej. Warto odnotować także, że dla $x = 0.05$ nie nastąpiła zmiana temperatury uporządkowania magnetycznego T_C w stosunku do związku bazowego. Aby wyjaśnić możliwą przyczynę tego zjawiska należy odwołać się do modelu sd , i relacji (42) opisującej wartość T_C , a także wyników XPS i analizy MFT dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$. Wyniki XPS pokazują, że dla tejże próbki nastąpił niewielki wzrost intensywności stanów na krawędzi Fermiego (który częściowo można utożsamiać z gęstością stanów). Analiza MFT wykazała, że niewielkie podstawienie Si spowodowało obniżenie oddziaływań wymiennych pomiędzy podsieciami $4f-3d$ i $3d-3d$. Niewielki wzrost intensywności stanów na krawędzi Fermiego oraz niewielkie rozrzedzenie oddziaływań wymiennych mogły doprowadzić do wzajemnej kompensacji, przez co temperatura T_C nie uległa zmianie. Dla $x = 0.10$ odnotowano większy spadek oddziaływań wymiennych i bardzo niewielkie zmiany w intensywności stanów na krawędzi Fermiego, co w myśl relacji (42) mogło przyczynić się od spadku wartości temperatury T_C . Wzrost wartości T_C wraz ze zwiększeniem wartości zewnętrznego pola magnetycznego wyjaśnić można w ten sam sposób co w przypadku $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$.

Histerezy magnetyczne dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Si_{0.05})_2$ i $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Si_{0.10})_2$ przedstawiono na rys. 100. i 101.



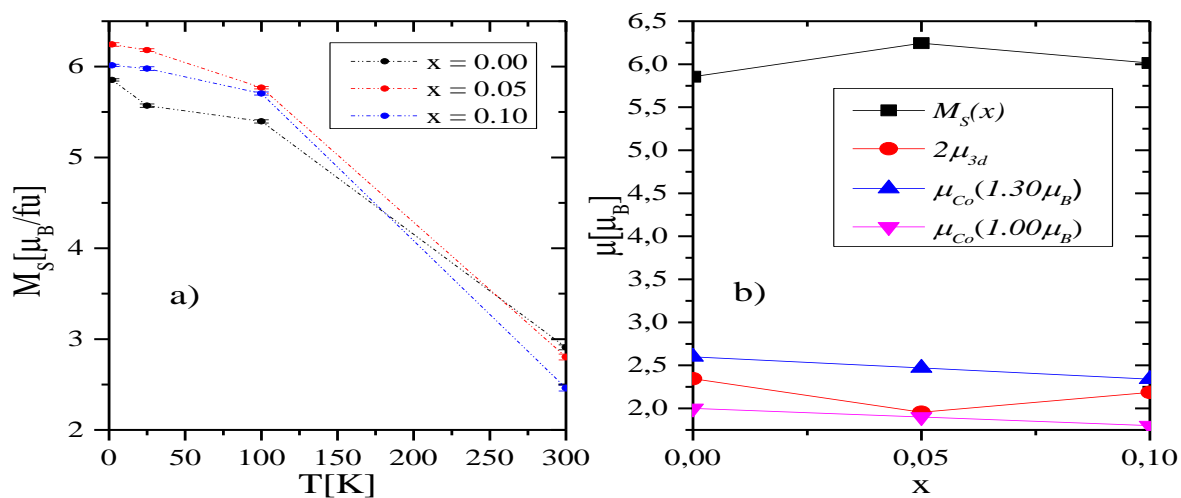
Rys. 100. Pelen przebieg $M = M(\mu_0H)$ dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Si_{0.05})_2$.



Rys. 101. Pelen przebieg $M = M(\mu_0 H)$ dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Si_{0.10})_2$.

Wzrost koncentracji Si nie spowodował większych zmian w kształtach histerezy magnetycznych poza niewielkim wpływem na wartości pola koercji $\mu_0 H_C$ oraz M_S . Otrzymane histerezy są symetryczne względem przykładanego pola magnetycznego.

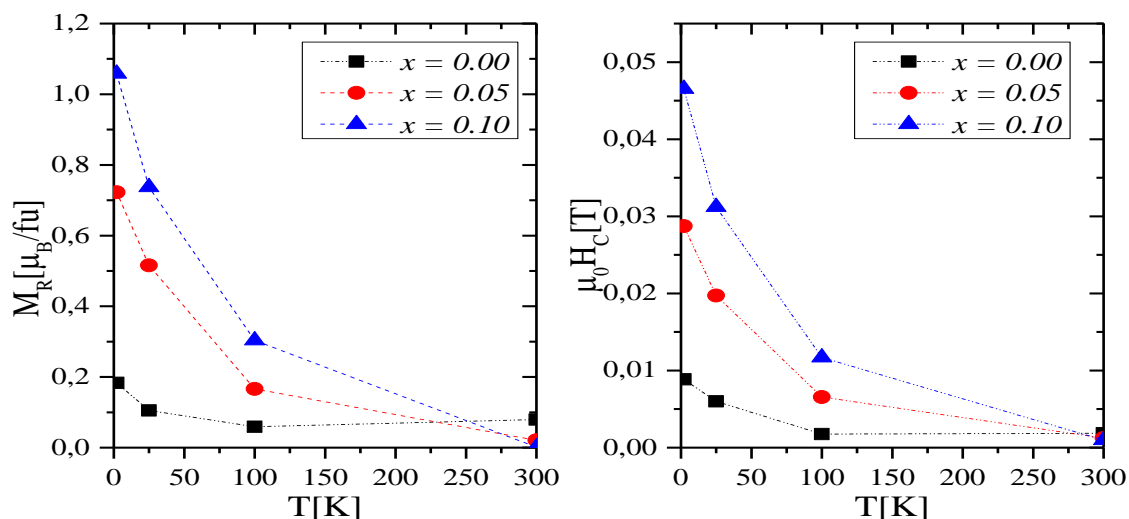
Na podstawie analizy wyników (patrz rys. 100. i 101.) otrzymano wartości namagnesowania nasycenia oraz wartości momentów magnetycznych przypadających na podsić $3d$, które przedstawiono na rys. 102.



Rys. 102. a) Zmiany nasycenia M_S w funkcji temperatury. b) Zmiany M_S w funkcji koncentracji.

Otrzymane wyniki pokazują, że dla $x = 0.05$ oraz $x = 0.10$ momenty magnetyczne Co znajdują się pomiędzy wartościami założonymi teoretycznie, tj. $\mu_S[Co] = 1.30\mu_B$ i $\mu_S[Co] = 1.00\mu_B$.

Na rys. 103. przedstawiono zależności namagnesowania resztkowego M_R oraz pola koercji $\mu_0 H_C$ w funkcji temperatury oraz koncentracji Si .



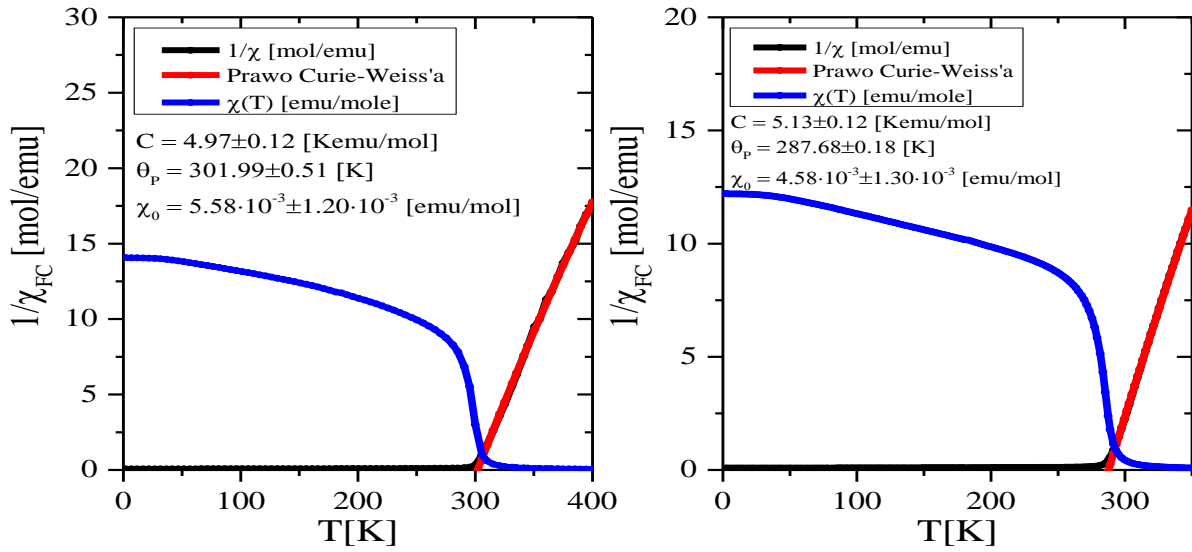
Rys. 103. a) Zmiany namagnesowania resztkowego M_R w funkcji temperatury i koncentracji Si .
b) Zmiany $\mu_0 H_C$ w funkcji temperatury i koncentracji Si .

Powyższe przebiegi pokazują, że wraz ze wzrostem stężenia Si wzrasta namagnesowanie nasycenia oraz pole koercji. Wzrost pola koercji być może związany jest wzrostem nieporządku strukturalnego oraz zmianami stałych anizotropii podobnie jak miało to miejsce w przypadku związków domieszkowanych Ni .

Na rys. 104. przedstawiono odwrotności podatności dla związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$, a dane otrzymane z dopasowania zebrano w tab. 22.

$Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$	$\Theta_P[K]$	p_{eff}/μ_B
$x = 0.00$	301.1	6.85
$x = 0.05$	302.0	6.30
$x = 0.10$	257.1	6.41

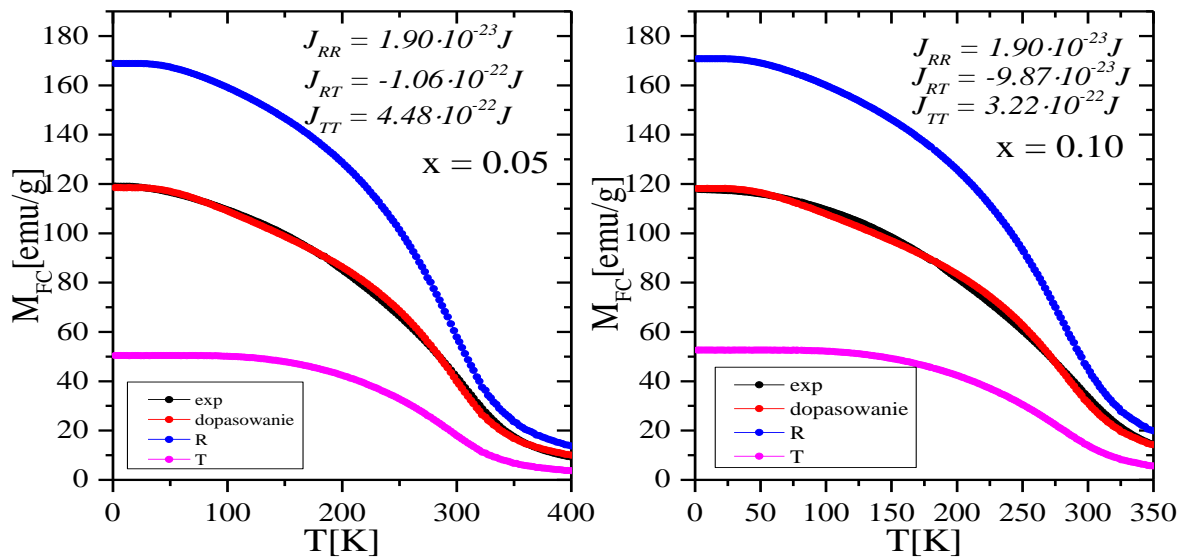
Tab. 22. Wartości momentów efektywnych $\mu_{eff}(x)$ i temperatur $\theta_P(x)$ dla związków z $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$.



Rys. 104. Odwrotność podatności dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$ wraz z dopasowanym prawem Curie-Weissa.

Na podstawie rys. 104. oraz tab. 21. zauważyć można, że niewielki wzrost stężenia Si spowodował obniżenie się wartości efektywnego momentu magnetycznego związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$ w stosunku do związku bazowego. Spadek μ_{eff} nie jest monotoniczny, a podobne wyniki otrzymane zostały dla związków $Gd(Co_{1-x}Si_x)_2$, gdzie kolejne podstawienia atomów Co przez atomy Si także spowodowały obniżenie się μ_{eff}/f_u [μ_B].

Na rys. 105. przedstawiono dopasowanie modelu MFT całek wymiany dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$.



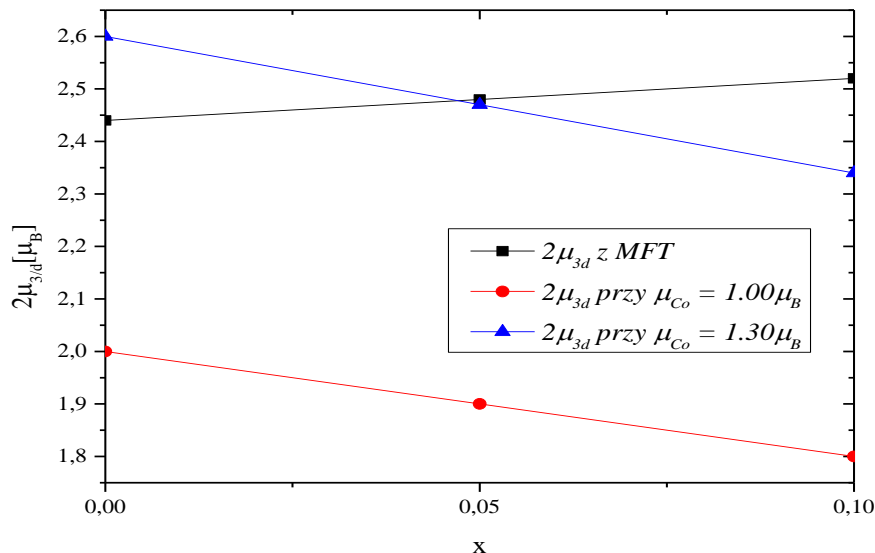
Rys. 105. Model MFT całek wymiany dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$.

Otrzymane rezultaty dopasowania zestawiono w tab. 23.

$Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$	$J_{R-R}[10^{-23}J]$	$J_{R-T}[10^{-23}J]$	$J_{T-T}[10^{-22}J]$	$2\mu_{3d}[\mu_B]$
$x = 0.00$	1.90	- 11.7	3.59	2.44
$x = 0.05$	1.90	- 10.6	4.48	2.48
$x = 0.10$	1.90	- 9.87	3.22	2.52

Tab. 23. Własności szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$ otrzymane z analizy MFT. Wyznaczony moment z teorii MFT przypada na jeden atom w podsieci 3d.

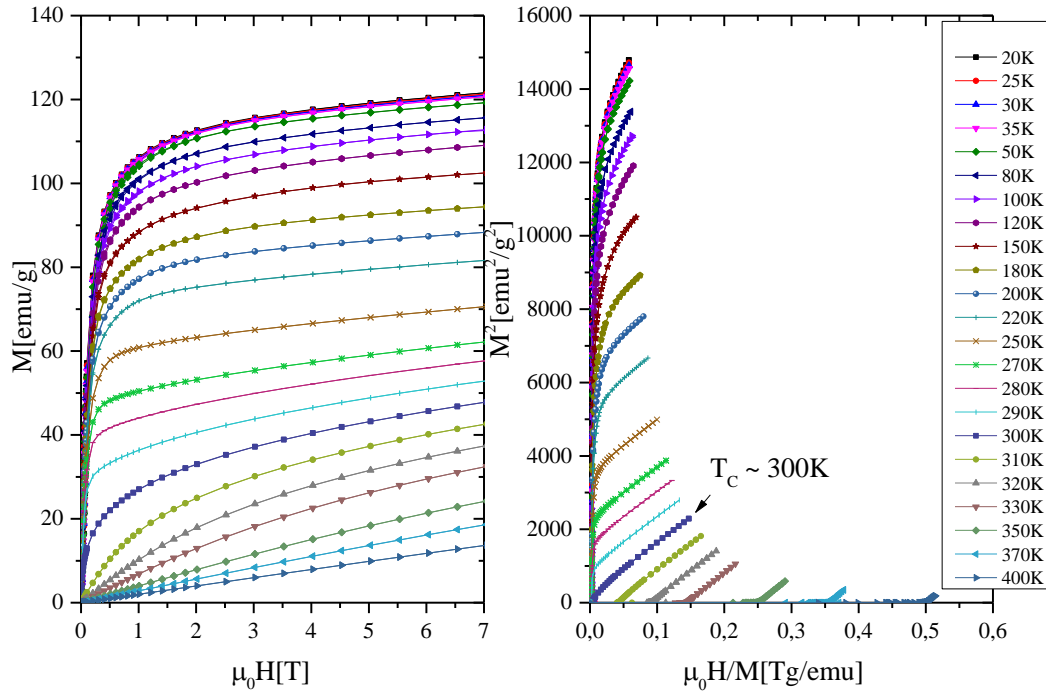
Otrzymane wyniki pokazują, że podstawienie Si w miejsce Co spowodowało osłabienie oddziaływań wymiennych pomiędzy podsieciami $4f - 3d$ (J_{RT}), a także $3d - 3d$ (J_{TT}), co jest konsekwencją tego, że atomy Si nie wykazują własności magnetycznych, przy jednocześnie słabej zmianie parametru komórki elementarnej. Oddziaływanie $4f - 4f$ (J_{RR}) pozostaje stałe. Na podstawie otrzymanych wyników sporządzono wykres zależności momentów magnetycznych przypadających na podsieć 3d w modelu MFT, a rezultaty przedstawiono na rys. 106.



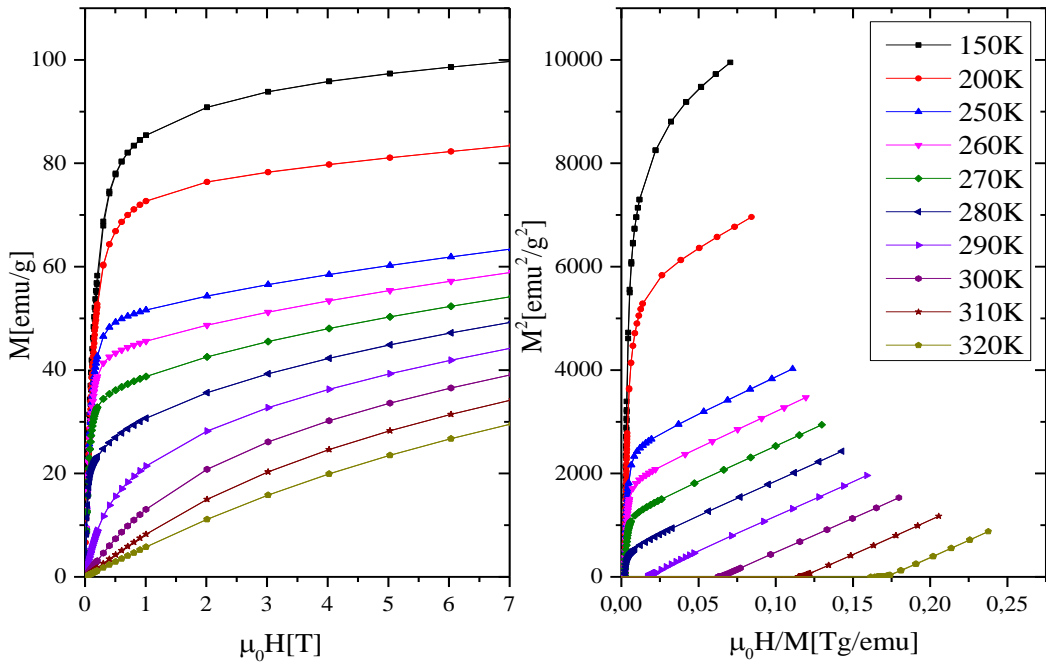
Rys. 106. Średnie momenty magnetyczne $2\mu_{3d}(x)$ otrzymane z teorii MFT dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$.

Wyniki te pokazują, że moment magnetyczny dla $x = 0.05$ znajduje się pomiędzy wartościami postulowanymi teoretycznie. Dla $x = 0.10$ zaobserwowane odstępstwo spowodowane jest być może obecnością niepożądaną domieszki magnetycznej.

Na rys. 107. i 108. przedstawiono izotermy magnetyczne dla $x = 0.05$ i $x = 0.10$.

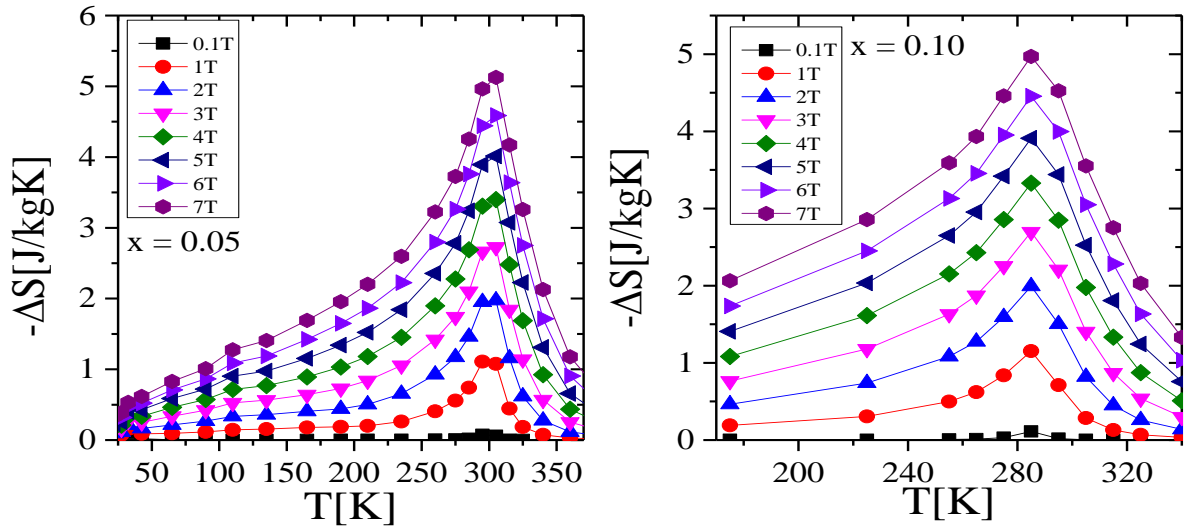


Rys. 107. Krzywe namagnesowania $M = M(\mu_0 H)$ oraz krzywe Arrotta dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Si_{0.05})_2$.



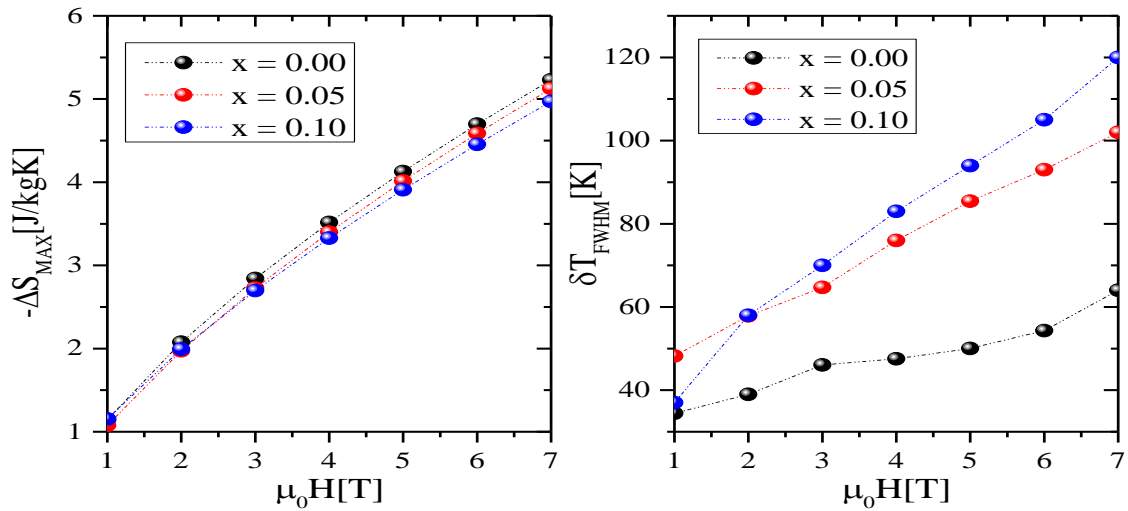
Rys. 108. Krzywe namagnesowania $M = M(\mu_0 H)$ oraz krzywe Arrotta dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Si_{0.10})_2$.

Za pomocą otrzymanych izoterm magnetycznych wyznaczono zmiany entropii magnetycznej w funkcji temperatury. Otrzymane rezultaty przedstawiono na rys. 109.



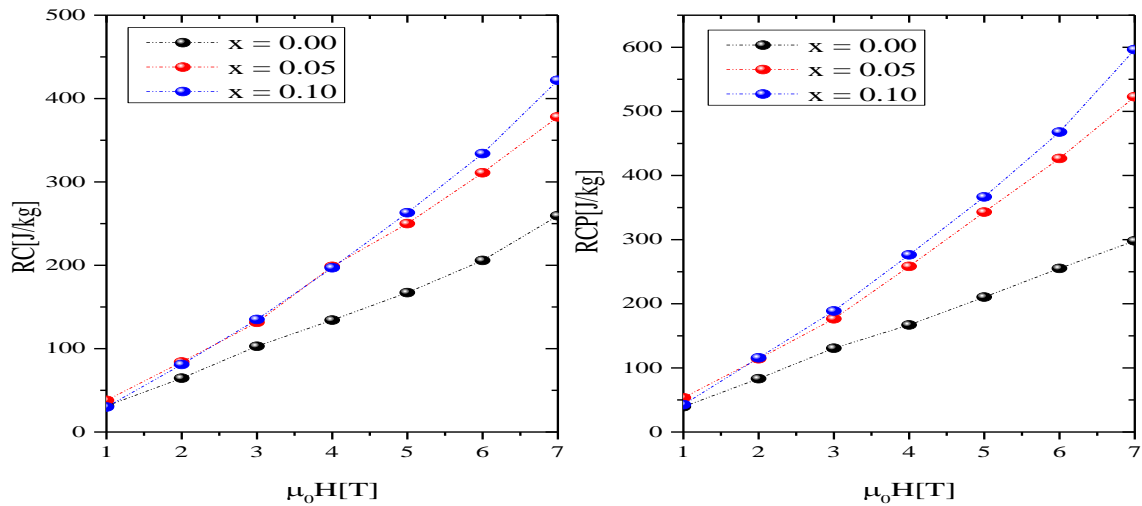
Rys. 109. Zmiany $\Delta S_{max}(\mu_0 H)$ dla związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$.

Na podstawie otrzymanych wyników zauważyć można, że wzrost stężenia Si w $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$ spowodował niewielkie zmiany maksymalnej wartości zmian entropii magnetycznej $\Delta S(x)$, polegające na niedużym obniżeniu się jej wartości w stosunku do związku bazowego. Odnotowano także, że $-\Delta S_{max}(x)$ występuje zawsze w temperaturze przejścia fazowego T_C . Wzrost koncentracji Si słabo wpłynął także na zmianę symetrii tychże zależności, co zostanie uwidocznione na krzywych uniwersalnych. Na podstawie zależności $-\Delta S(x, \mu_0 H, T)$ wyznaczono także zmiany parametrów $\delta T_{FWHM}(x, \mu_0 H)$, $RC(x)$ oraz $RCP(x)$. Na rys. 110. przedstawiono przebiegi $-\Delta S_{max}(x, \mu_0 H)$ oraz $\delta T_{FWHM}(x, \mu_0 H)$ w funkcji koncentracji Si oraz przykładanego zewnętrznego pola magnetycznego $\mu_0 H$.



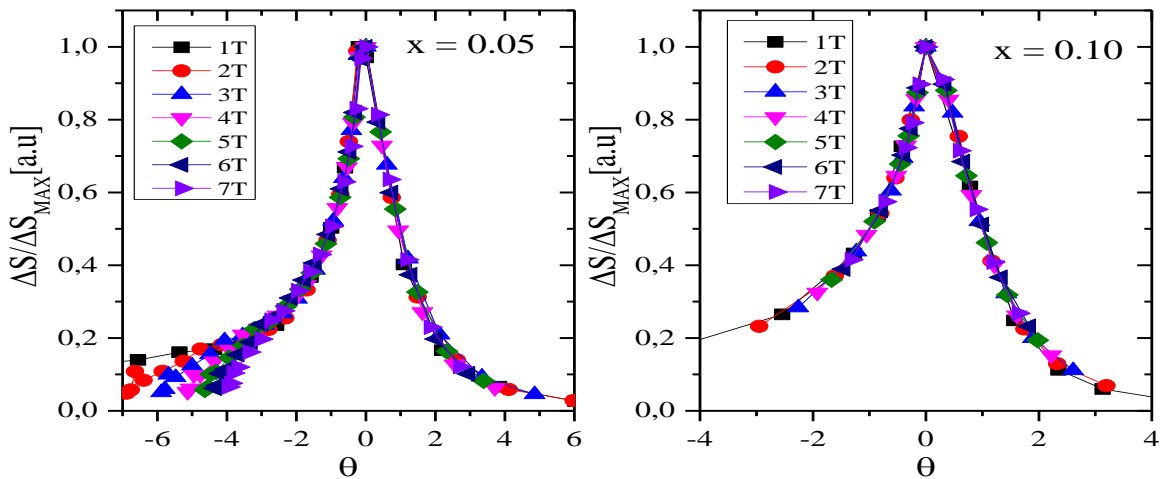
Rys. 110. Zmiany $\Delta S_{max}(x, \mu_0 H)$ oraz $\delta T_{FWHM}(x, \mu_0 H)$ dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$.

Zwiększenie koncentracji Si w badanych związkach spowodowało wzrost temperatury operacyjnej w stosunku do związku bazowego. Nawiązując do wyników rentgenowskich zauważyć można, że w stosunku do związku bazowego nastąpiło zwiększenie wartości parametrów $B[\text{\AA}^2]$ świadczących o dużym odchyleniu atomów z położenia równowagi. Można więc przypuszczać, że możliwą przyczyną wzrostu temperatury operacyjnej jest zwiększenie się nieporządku magneto-strukturalnego, jak postulowane jest to w pracach [59, 60, 97]. Zwiększenie się zakresu temperatury operacyjnej wraz ze wzrostem stężenia Si i wzrostem zewnętrznego pola magnetycznego, a także niewielkie zmiany w wartościach zmian entropii magnetycznej znacząco wpłynęły na wzrost wartości parametrów $RC(x)$ i $RCP(x)$ w stosunku do związku wyjściowego, co zostało uwidocznione na rys. 111.



Rys. 111. Przebiegi parametrów RC oraz RCP dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$.

Na rys. 112. przedstawiono krzywe uniwersalne dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$, $x = 0.05, 0.10$.



Rys. 112. Krzywe uniwersalne dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$.

Wszystkie krzywe eksperymentalne zbiegają się do jednej krzywej uniwersalnej.
W obu związkach zachodzi przejście fazowe drugiego rodzaju.

**6.3.3. Własności magnetyczne związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$,
gdzie $x = 0.00, 0.05, 0.15, 0.80, 1.00$.**

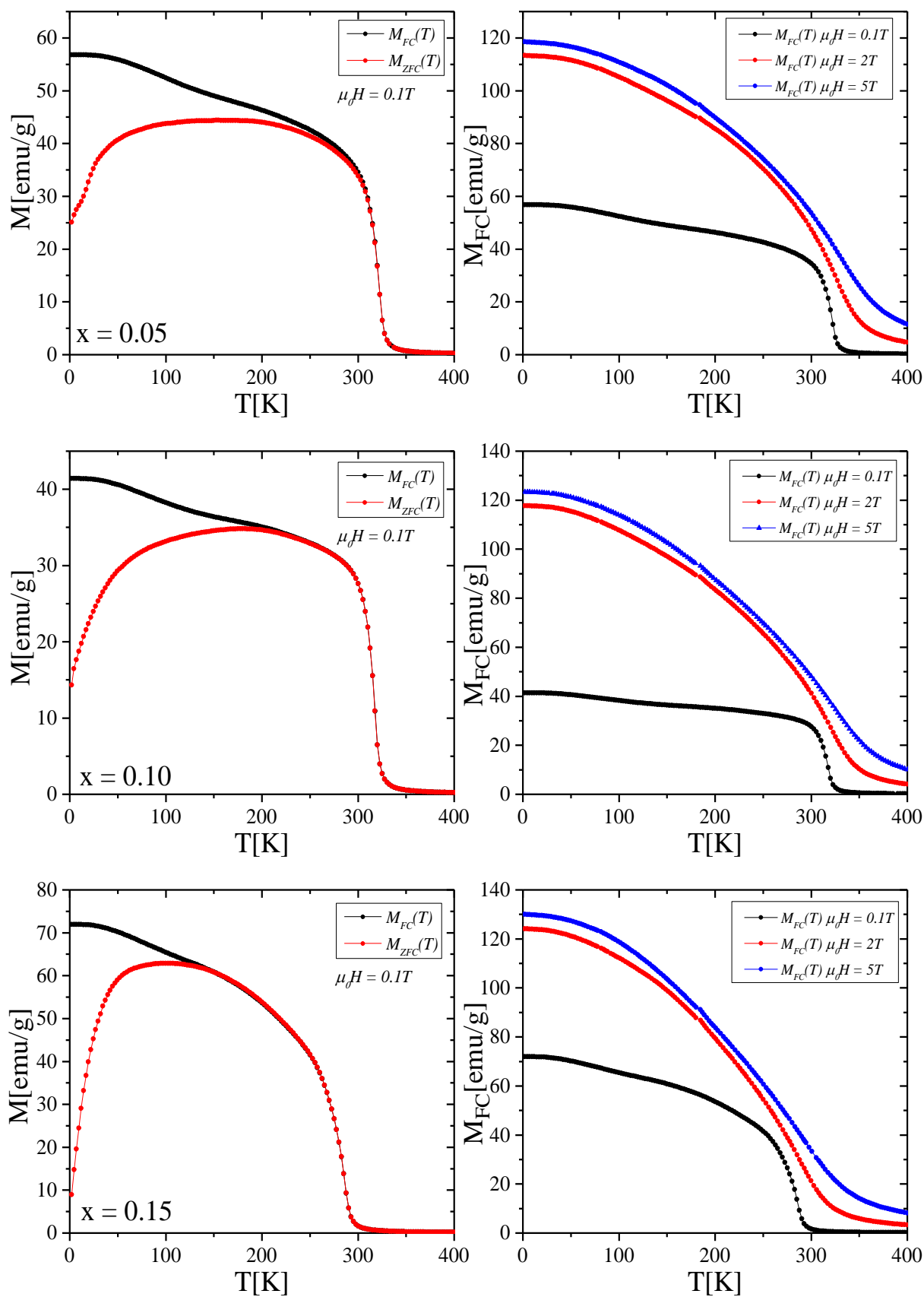
Krzywe termomagnetyczne badanych związków z szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$ przebadane w trybach $M_{FC}(T)$ i $M_{ZFC}(T)$ przedstawione zostały rys. 113. i 114. Na ich podstawie wyznaczono wartości namagnesowania $M_{FC}(T = 2K)$, a także wartości zmian temperatur uporządkowania magnetycznego $T_C(x)$ dla różnych trybów pomiarowych i różnych zewnętrznych pól magnetycznych, podczas gdy na rys. 115. przedstawiono znormalizowane przebiegi podatności χ_{AC} , z których otrzymano wartości $T_C(x)$ jako maksimum zmian. Wyniki te zebrano w tabelach 23. i 24.

$Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$	$M_{FC}(2K) [emu/g]$		
	$\mu_0 H = 0.1T$	$\mu_0 H = 2T$	$\mu_0 H = 5T$
$x = 0.00$	41.01	110.75	118.6
$x = 0.05$	56.8	113.4	118.6
$x = 0.10$	41.4	117.7	123.4
$x = 0.15$	71.9	124.1	130.0
$x = 0.80$	91.7	165.1	175.8
$x = 1.00$	73.6	191.2	204.2

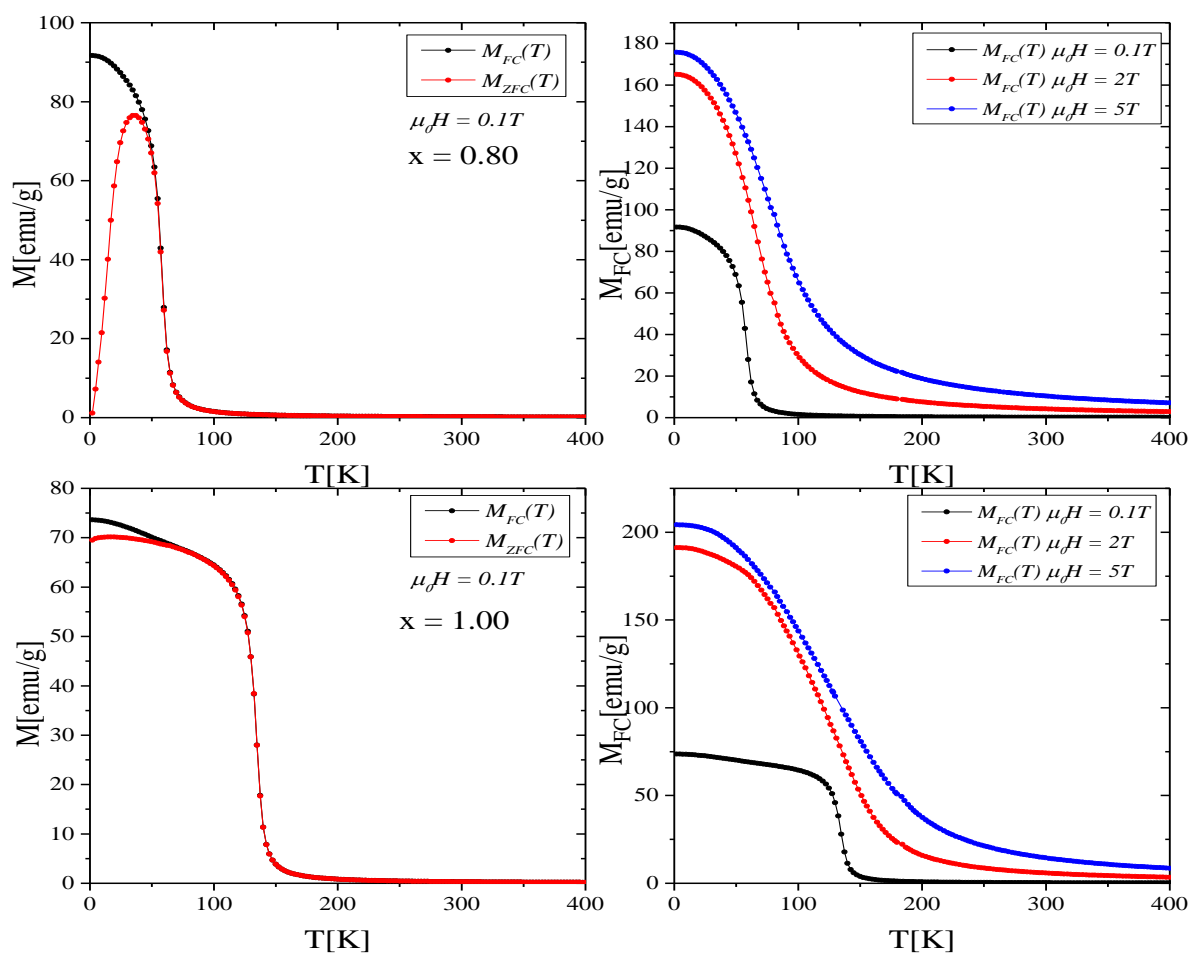
Tab. 24. Wartości namagnesowania w 2K w trybie FC dla związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$.

$Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$	$T_C[K]$				
	$M_{ZFC} \mu_0 H = 0.1T$	M_{FC}			χ_{AC}
		$\mu_0 H = 0.1T$	$\mu_0 H = 2T$	$\mu_0 H = 5T$	
$x = 0.00$	300.8	300.7	307.1	309.6	295.3
$x = 0.05$	322.6	322.6	327.2	329.7	265.4
$x = 0.10$	317.6	317.7	320.3	325.3	230.8
$x = 0.15$	285.1	285.1	288.1	293.2	209.9
$x = 0.80$	74.7	73.3	78.1	83.0	71.5
$x = 1.00$	134.9	134.9	135.6	136.2	51.6

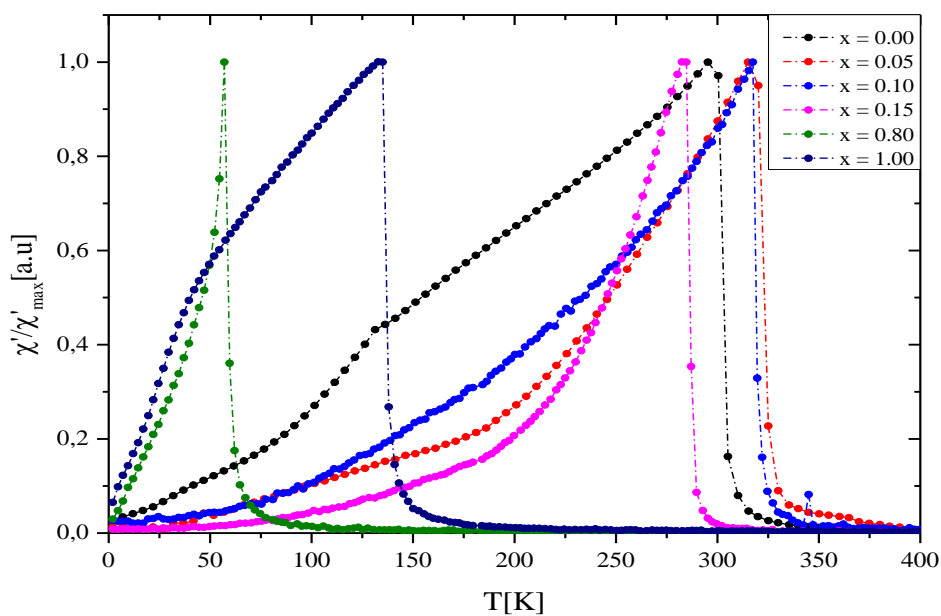
Tab. 25. Wartości $T_C(x)$ uzyskane w trybach FC, ZFC oraz AC przy różnych wartościach pól magnetycznych dla związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$.



Rys 113. Namagnesowanie w funkcji temperatury dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$.



Rys. 114. Namagnesowanie w funkcji temperatury dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$.



Rys. 115. Znormalizowane podatności $\chi_{AC}(T)$ dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$.

Kolejne podstawienia atomów *Co* przez atomy *Al* spowodowały zmiany własności magnetycznych w $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$. Dla próbek badanych w niskim zewnętrznym polu magnetycznym, tj. $\mu_0 H = 0.1 T$ wzrost stężenia *Al* wpłynął na kształty przebiegów termomagnetycznych $M_{FC}(T)$, niemonotoniczne zmiany w wartościach $M_{FC}(T = 2 K)$, a także sukcesywne powiększanie różnicy pomiędzy krzywymi $M_{FC}(T)$ i $M_{ZFC}(T)$. W przypadku temperatur $T_C(x)$ odnotowano początkowy wzrost wartości $T_C(x)$ dla $x = 0.05$ i późniejsze jej obniżanie, aż do próbki z $x = 0.80$, dla której to temperatura T_C osiągnęła najmniejszą wartość spośród wszystkich związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$. Następnie dla $x = 1.00$ nastąpił wzrost wartości T_C w porównaniu z poprzednią próbką.

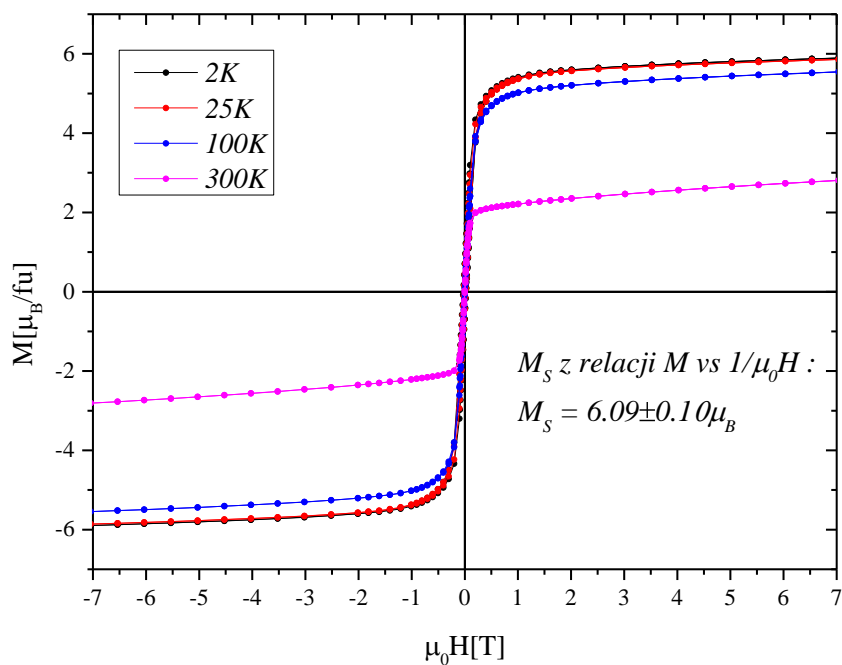
Zmiany w kształtach termomagnetycznych wraz ze zmianami stężenia *Al* spowodowane są najprawdopodobniej efektami domenowymi, podobnie jak niemonotoniczne zmiany $M_{FC}(T = 2 K)$. Powiększająca się różnica pomiędzy $M_{FC}(T)$ i $M_{ZFC}(T)$ być może spowodowana jest także efektami domenowymi. Kolejnym możliwym powodem tego typu zmian może być wzrost anizotropii badanych materiałów (wzrost pola koercji) lub wzrost nieporządku magnetycznego. Dla $x = 1.00$ różnica pomiędzy $M_{FC}(T)$ i $M_{ZFC}(T)$ jest niewielka.

Dla dużych zewnętrznych pól magnetycznych wzrost wartości $M_{FC}(T = 2 K)$ związany jest z ubytkiem momentów magnetycznych podsieci *3d* antyrównoległych względem momentów magnetycznych ziem rzadkich.

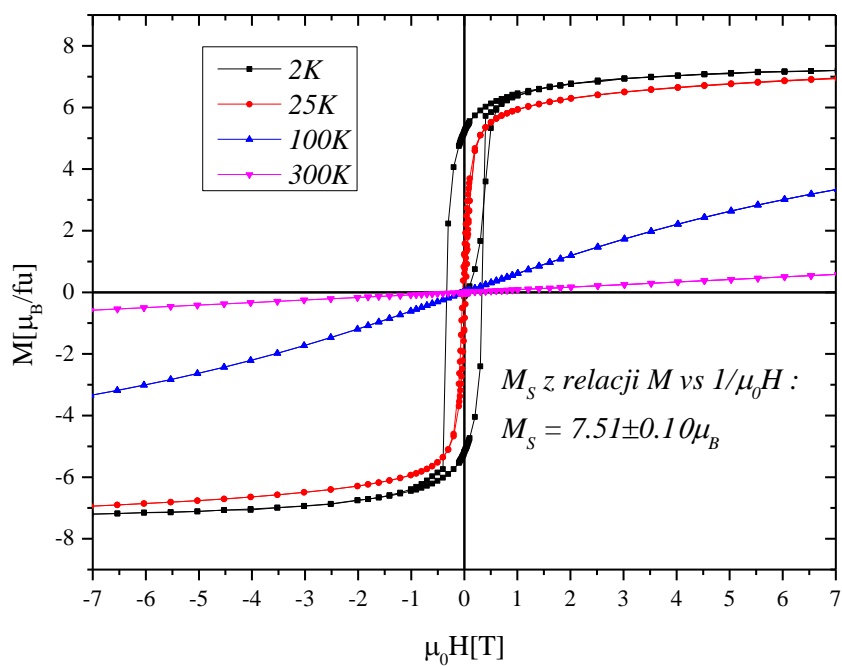
Zmiany w wartościach $T_C(x)$ dla niskich stężeń *Al* polegające na początkowym wzroście wartości oraz późniejszym ich obniżaniu zostały zaobserwowane dla podobnych układów, tj. $Tb(Co_{1-x}Al_x)_2$ [54], a także $Ho(Co_{1-x}Al_x)_2$ [93]. Mogą one zostać wyjaśnione w ramach modelu *sd* i relacji (41), początkowym wzrostem gęstości stanów na krawędzi Fermiego i silną hybrydyzacją stanów $4f - 3d$ [55]. Anomalne zachowanie próbki $x = 0.80$ trudno jest wyjaśnić jednoznacznie, gdyż brak jest opisanych podobnych zachowań w literaturze. Możliwą przyczyną takich zmian jest silna hybrydyzacja pomiędzy wszystkimi stanami pierwiastków *Gd*, *Tb* i *Co*, tj. $4f - 4f$, $4f - 3d$ i $3d - 3d$ a stanami $3p$ *Al*. W związkach przedstawionych w pracach [54, 93] T_C przeważnie rośnie, aż do $x = 0.15$. Duc [56] wykazał, że T_C w układach domieszkowanych *Al* rośnie wraz ze wzrostem parametru komórki elementarnej do wartości $a = 7.27 \text{ \AA}$, a po jej przekroczeniu maleje. Wynik ten koreluje z danymi otrzymanymi z pomiarów rentgenowskich, gdyż dla próbki z $x = 0.05$ otrzymano $a = 7.26 \text{ \AA}$, podczas gdy dla pozostałych próbek parametr $a > 7.27 \text{ \AA}$.

Wraz ze zwiększaniem zewnętrznego pola magnetycznego, podobnie jak dla wcześniej badanych układów, wzrastają wartości $T_C(\mu_0 H)$, co być może związane jest z tymi samymi przyczynami jak dla poprzednio przebadanych związków.

Na rys. 116. i 117. przedstawiono histerezy magnetyczne dla $x = 0.05$ i $x = 0.80$. (pozostałe wyniki patrz aneks 1.).



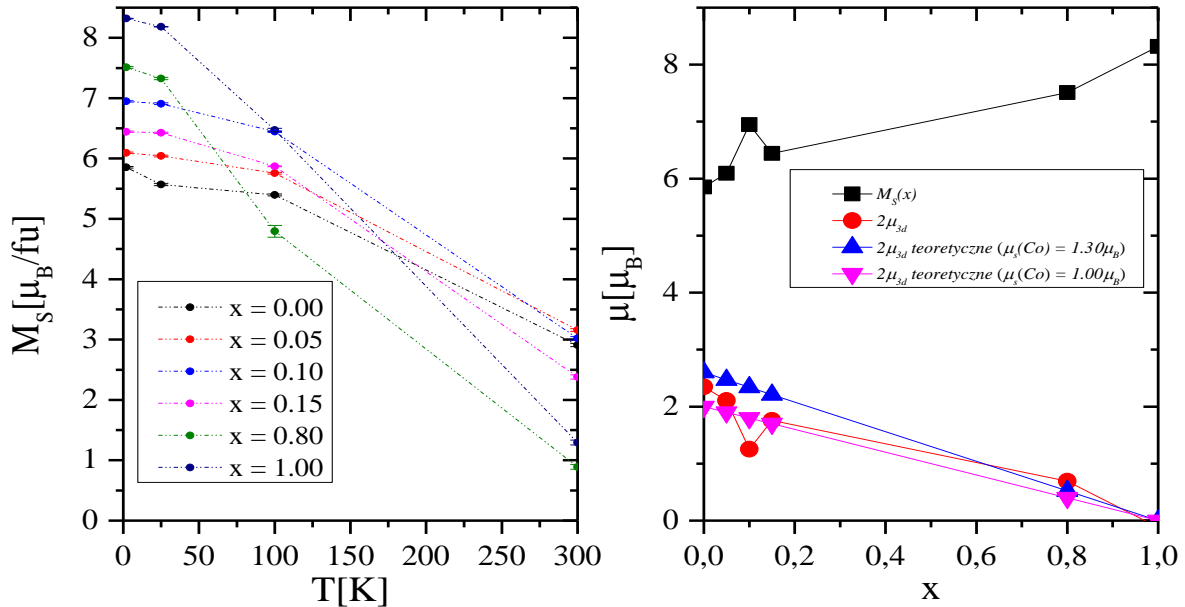
Rys. 116. Pełen przebieg $M = M(H)$ dla próbki $\text{Gd}_{0.4}\text{Tb}_{0.6}(\text{Co}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_2$.



Rys. 117. Pełen przebieg $M = M(H)$ dla próbki $\text{Gd}_{0.4}\text{Tb}_{0.6}(\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.80})_2$.

Wszystkie otrzymane wyniki wskazują na symetryczne zachowanie się histerezy magnetycznych względem przykładanego pola magnetycznego i niemonotoniczne zmiany M_R i $\mu_0 H_C$. Największe wartości we wcześniej wymienionych parametrach odnotowano dla próbki z $x = 0.80$.

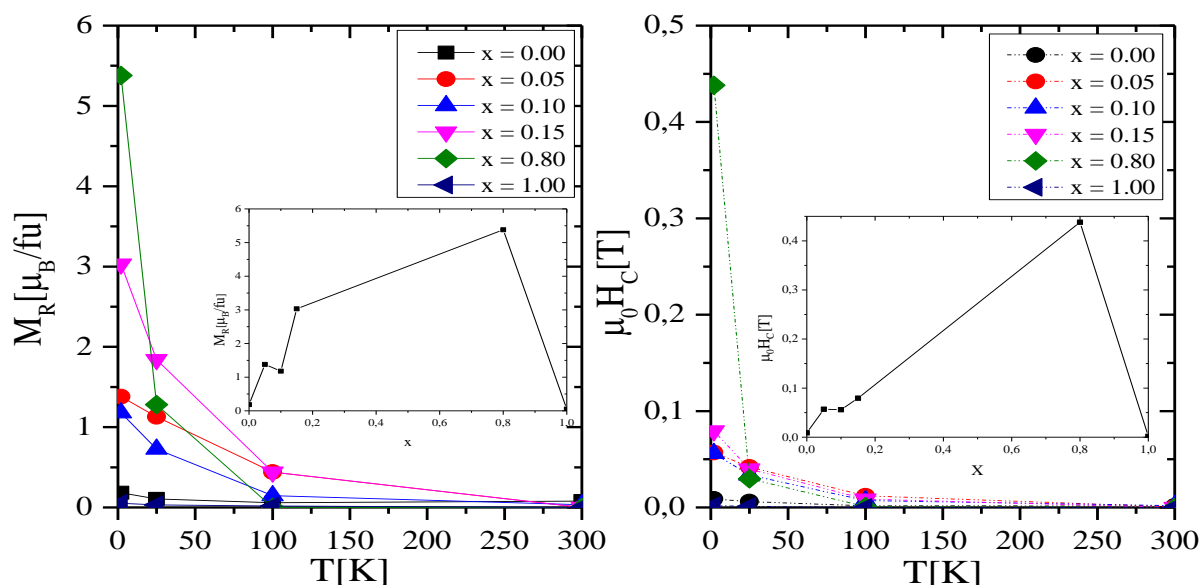
Na podstawie uzyskanych wyników (rys. 116. i 117., aneks 1) otrzymano wartości namagnesowania nasycenia M_S i momenty magnetyczne przypadające na podsić 3d.



Rys. 118. a) Zmiany nasycenia M_S w funkcji temperatury. b) Zmiany $M_S(T = 2\text{K})$ w funkcji x .

Z załączonego rysunku wynika, że wraz ze wzrostem stężenia Al w $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$ dla prawie wszystkich próbek nastąpił monotoniczny wzrost namagnesowania nasycenia $M_S(x)$. Z regularnej tendencji wyłamuje się jednak związek z $x = 0.10$. Badania rentgenowskie dla tej próbki nie wykazały obecności niepożądanych domieszek w jej składzie, dlatego trudno jednoznacznie stwierdzić, dlaczego w jej przypadku nastąpił skok M_S . Dla próbek z $x = 0.05, 0.15$ otrzymane wartości momentów magnetycznych na podsić 3d wskazują na to, że moment Co zbliżony jest do wartości $\mu_{Co} = 1.00\mu_B$. Dla związku z $x = 0.80$ moment magnetyczny znajdujący się na atomach Co zbliżony jest do górnej granicy momentu zakładanego, tj. $\mu_{Co} = 1.30\mu_B$, natomiast dla $x = 1.00$ otrzymano wartość $M_S = 8.30\mu_B$ nieco większą od postulowanej teoretycznie ($8.2\mu_B$). Badania metodą dyfrakcji neutronów wykazały, że w $TbAl_2$ [98] atomy terbu posiadać mogą moment magnetyczny $\mu_S[Tb^{3+}] = 9.1\mu_B$ i być może podobna sytuacja zachodzi dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Al_2$, co przekłada się na otrzymany wynik.

Na rys. 119. przedstawiono zależności namagnesowania resztkowego M_R oraz pola koercji $\mu_0 H_C$ w funkcji temperatury T oraz koncentracji Al .

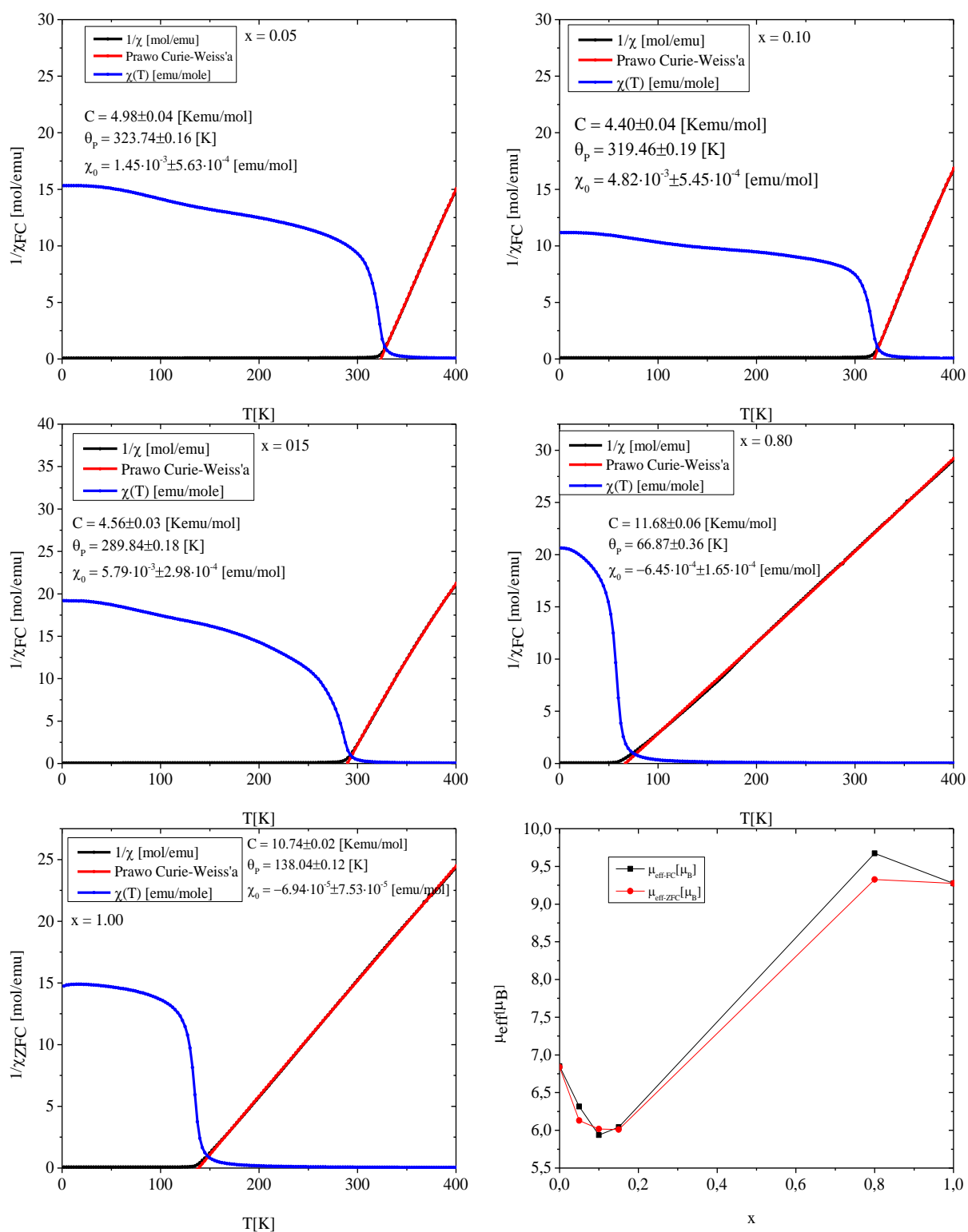


Rys. 119. a) Zmiany namagnesowania resztkowego M_R w funkcji temperatury i koncentracji Al .
b) Zmiany $\mu_0 H_C$ w funkcji temperatury i koncentracji Al .

Wraz ze wzrostem koncentracji Al wzrasta wartość namagnesowania resztkowego M_R . Wzrost ten jest niemonotoniczny, a największą wartość M_R odnotowana została dla $x = 0.80$, podczas gdy dla $x = 1.00$ wartość ta jest bliska zero. Niemonotoniczne zachowanie się M_R związane jest być może z nieporządkiem strukturalnym.

Podobnym niemonotonicznym zmianom ulegają pola koercji $\mu_0 H_C(x)$. Dla $x = 0.80$ odnotowano najwyższą wartość $\mu_0 H_C$ w porównaniu z pozostałymi próbkami. Duży wzrost $\mu_0 H_C$ dla $x = 0.80$ związany jest być może z wydzieleniem twardszej magnetycznie fazy niewidocznej na wynikach rentgenowskich (obj. wag < 5%). Przykładem takiego związku może być Tb_3Co , którego $\mu_0 H_C$ w $T = 2K$ wynosi oko $0.4T$, więc zbliżone jest ono do wartości otrzymanej dla $x = 0.80$.

Na rys. 120. przedstawiono odwrotność podatności $1/\chi_{DC} = 1/\chi_{DC}(T)$ dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$ i wartości momentów efektywnych.



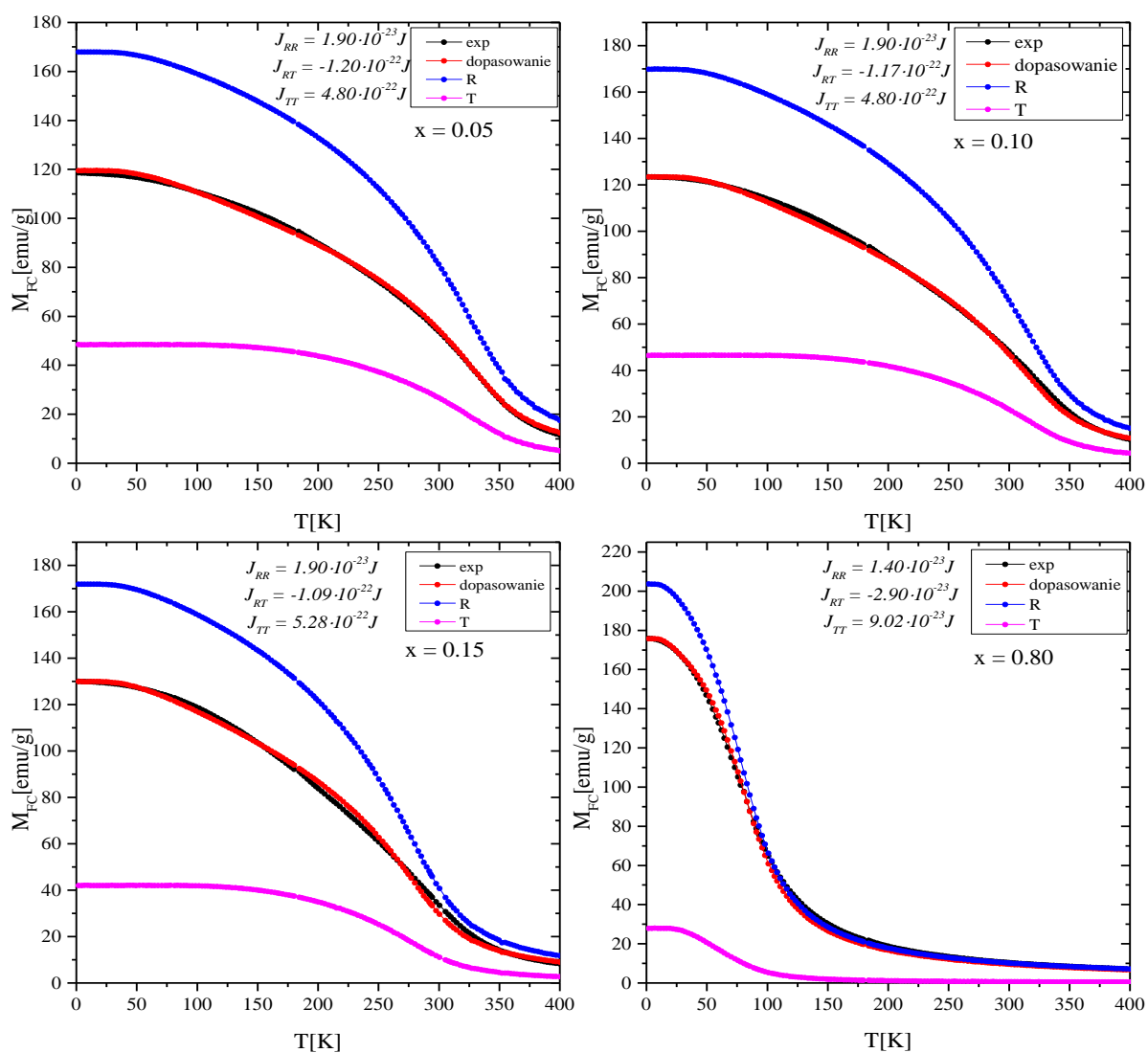
Rys. 120. Odwrotność podatności dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$ wraz z dopasowanym prawem Curie-Weissa oraz momenty efektywne.

$Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$	$\Theta_P[K]$	$\mu_{eff}/f_u [\mu_B]$
$x = 0.00$	316.1	6.85
$x = 0.05$	334.1	5.74
$x = 0.10$	326.3	5.69
$x = 0.15$	294.4	6.46
$x = 0.80$	66.8	9.67
$x = 1.00$	156.5	9.45

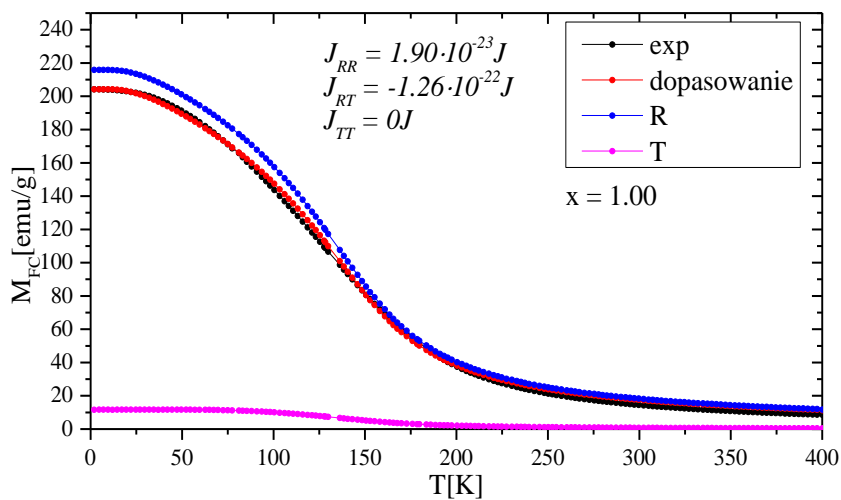
Tab. 26. Wartości momentu efektywnego $\mu_{eff}(x)$ i $\theta_P(x)$ dla związków z $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$.

Na podstawie dokonanych dopasowań widać, że podstawienie Co/Al ma istotny wpływ na zachowanie się magnetycznych momentów efektywnych $\mu_{eff}(x)$. Wraz ze wzrostem stężenia Al w $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$ odnotowano niemonotoniczne zmiany wartości $\mu_{eff}(x)$ i trudno jednoznacznie wyjaśnić przyczynę tego zjawiska. Największa wartość μ_{eff} odnotowana została dla próbki $x = 0.80$, a wartość ta zbliżona jest do wartości μ_{eff} dla jonów czystego Tb^{3+} ($\mu_{eff}(Tb^{3+}) = 9.72\mu_B$). Otrzymane temperatury uporządkowania paramagnetycznego $\Theta_P(x)$ są większe od temperatur $T_C(x)$ otrzymanych z krzywych $M_{FC}(T)$ o kilka stopni i zachowały tę samą tendencję wzrostową jak $T_C(x)$.

Na rys. 121. i 122. przedstawiono wyniki dopasowania relacji (21-25) do krzywych termomagnetycznych oraz oszacowane wartości oddziaływań wymiennych zachodzących pomiędzy poszczególnymi podsieciami. Otrzymane rezultaty zebrano w tab. 27. Odnotowano, że wraz ze wzrostem stężenia Al w $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$ oddziaływania wymienne pomiędzy poszczególnymi podsieciami magnetycznymi uległy zasadniczym zmianom. Dla wszystkich próbek poza $x = 0.80$ oddziaływania $4f - 4f$ (J_{RR}) pozostają stałe, podczas gdy wartości oddziaływań $4f - 3d$ (J_{RT}) rosną dla $x = 0.05$ i wraz z dalszym zwiększaniem udziału Al wartości te maleją, aż do $x = 1.00$ (próbka ta nie uległa całkowitej magnetyzacji, gdyż pomiar odbywał się w $\mu_0 H = 5T$, w którym nastąpił zanik struktury domenowej, dlatego dopasowanie MFT sugeruje sprzężenie podsieci $4f - 3d$, którego teoretycznie być nie powinno). Wartości całek wymiany dla oddziaływań $3d - 3d$ (J_{TT}) najwyższą wartość przyjmują dla $x = 0.15$, co być może związane jest z hybrydyzacją stanów $3d - 3p$ (w wynikach XPS otrzymano najwyższą intensywność na krawędzi Fermiego dla $x = 0.15$).



Rys. 121. Model MFT cielek wymiany dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$.

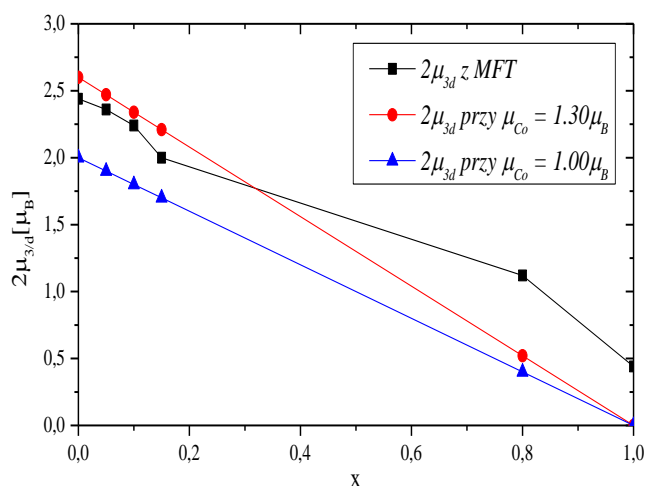


Rys. 122. Model MFT cielek wymiany dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$.

$Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$	$J_{R-R} [10^{-23} J]$	$J_{R-T} [10^{-23} J]$	$J_{T-T} [10^{-22} J]$	$2\mu_{3d} [\mu_B]$
$x = 0.00$	1.90	- 11.7	3.59	2.44
$x = 0.05$	1.90	- 12.0	4.80	2.88
$x = 0.10$	1.90	- 11.7	4.80	2.20
$x = 0.15$	1.90	- 10.9	5.28	2.08
$x = 0.80$	1.46	- 2.90	0.92	1.19
$x = 1.00$	1.90	- 12.6	0.0	1.20

Tab. 27. Całki wymiany oraz momenty magnetyczne przypadające na podsić $2\mu_{3d}(x)$.

Na podstawie otrzymanych wyników oraz teorii *MFT* sporządzono wykres zależności $2\mu_{3d}(x)$ (rys. 123). Zauważyć można, że dla niskich koncentracji *Al* (do $x = 0.15$) wartości $2\mu_{3d}(x)$ otrzymane z dopasowania mieszczą się w przedziale wartości momentu

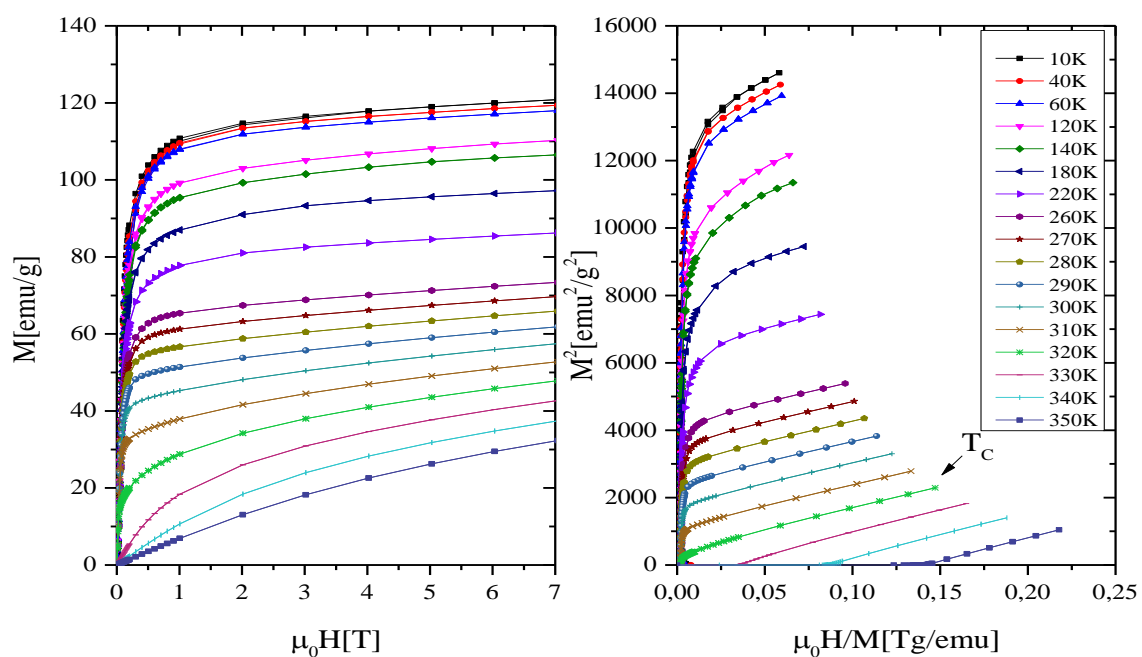


Rys. 123. Średnie momenty magnetyczne $2\mu_{3d}(x)$ otrzymane z teorii *MFT* dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$.

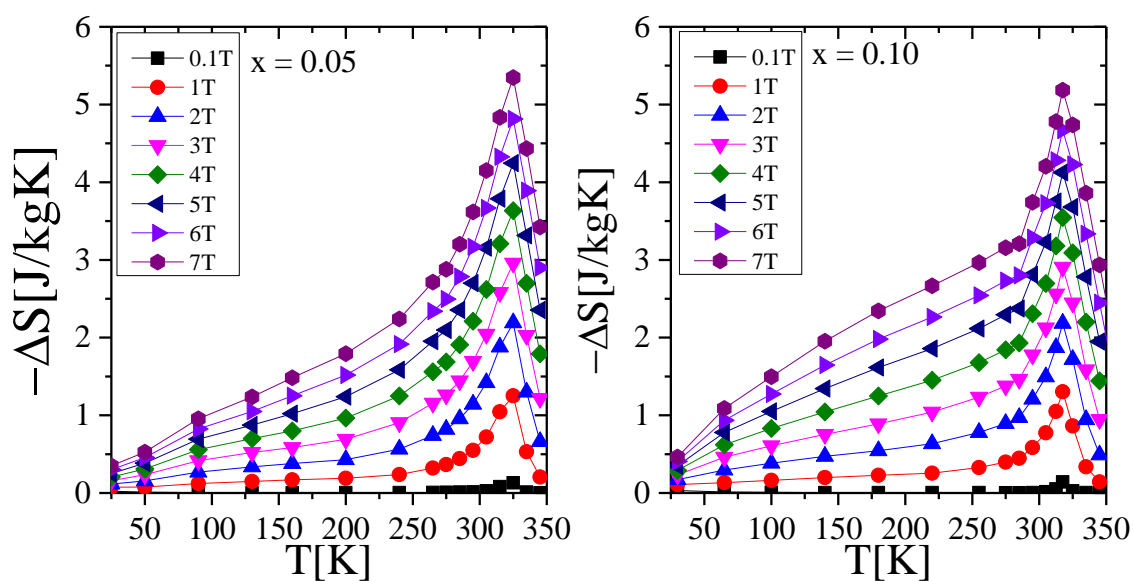
magnetycznego *Co* $\mu_S[Co] = 1.30\mu_B$ i $\mu_S[Co] = 1.00\mu_B$. Odstępstwa od wartości teoretycznych dla $x = 0.80$ wynikać mogą z anomального zachowania tejże próbki, natomiast dla $x = 1.00$ z faktu, że materiał ten nie uzyskał pełnego nasycenia.

Na rys. 124. przedstawiono izotermy magnetyczne, a także krzywe Arrotta dla $x = 0.05$ (wyniki dla pozostałych związków patrz aneks 1.). Wykorzystując relację (31) oraz

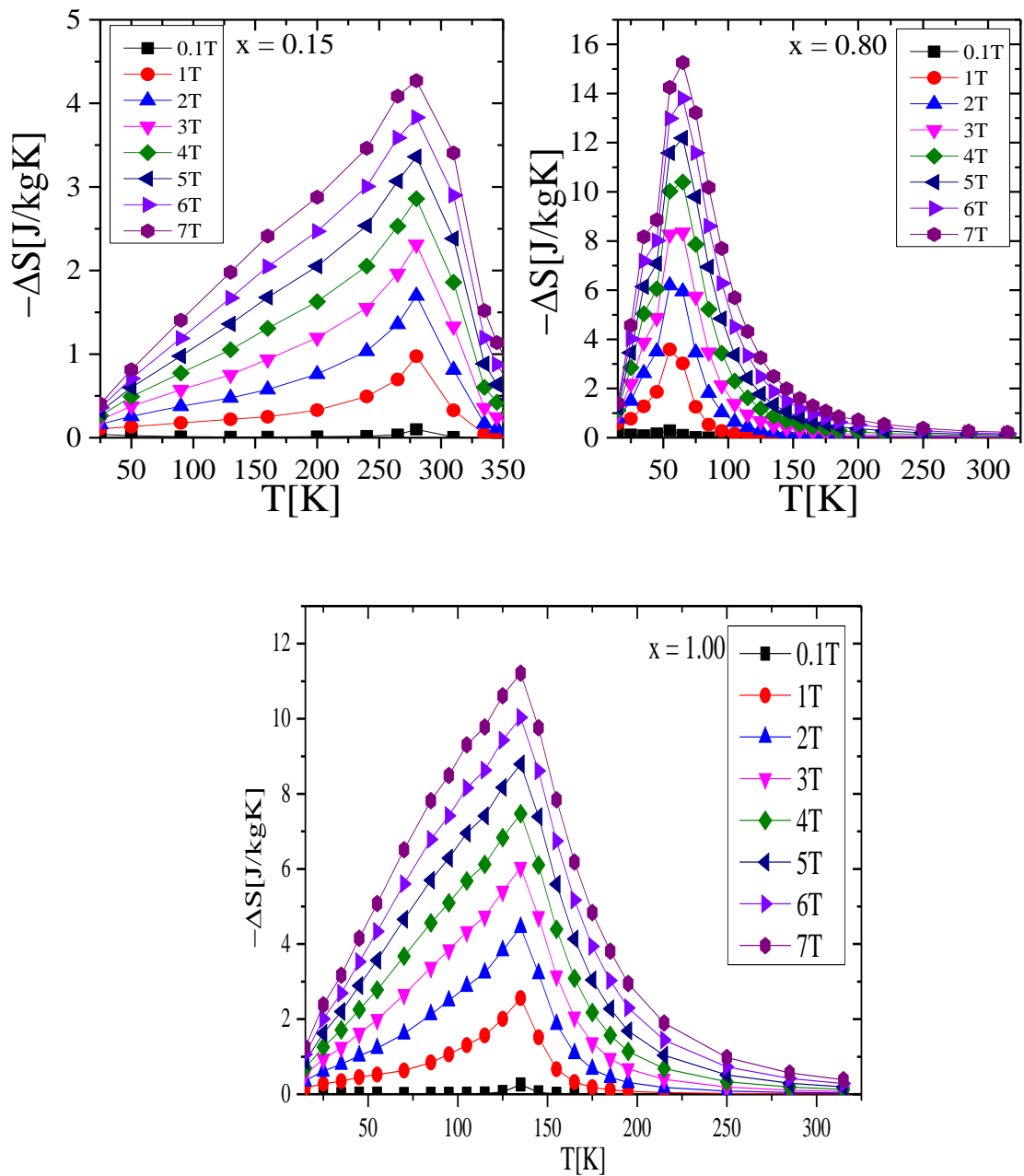
krzywe namagnesowania obliczono wartość zmian entropii magnetycznej dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$ w funkcji temperatury, a otrzymane rezultaty zestawiono na rys. 125.-126.



Rys. 124. Krzywe namagnesowania $M = M(\mu_0 H)$ oraz krzywe Arrotta dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Al_{0.05})_2$.



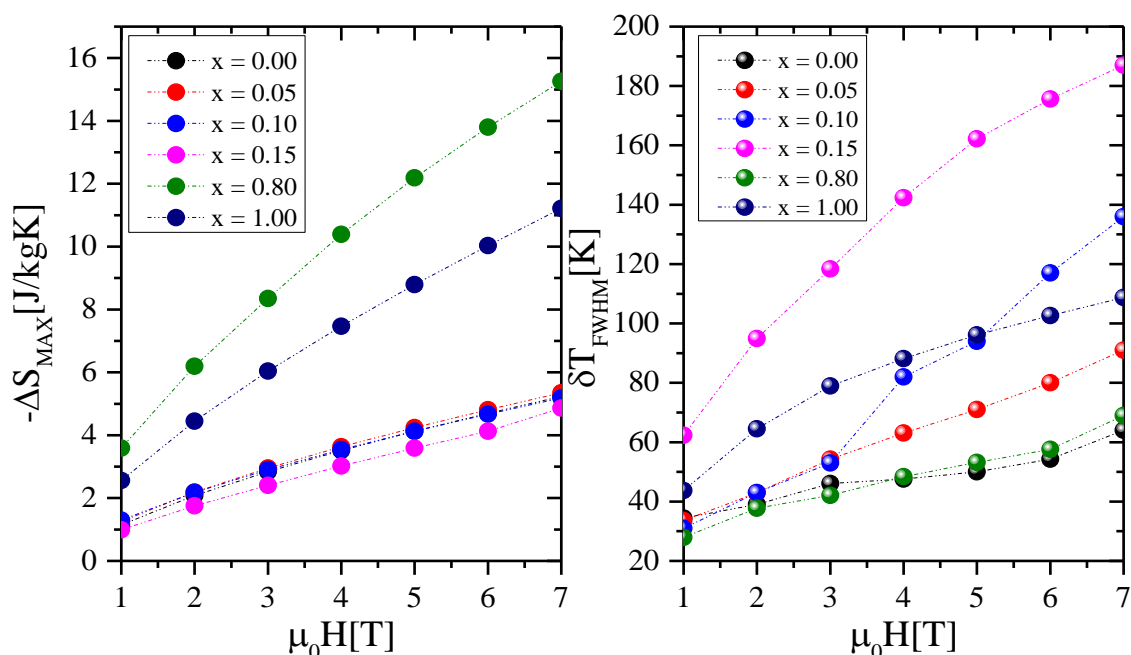
Rys. 125. Efekt magnetokaloryczny dla związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$.



Rys. 126. Efekt magnetokaloryczny dla związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$.

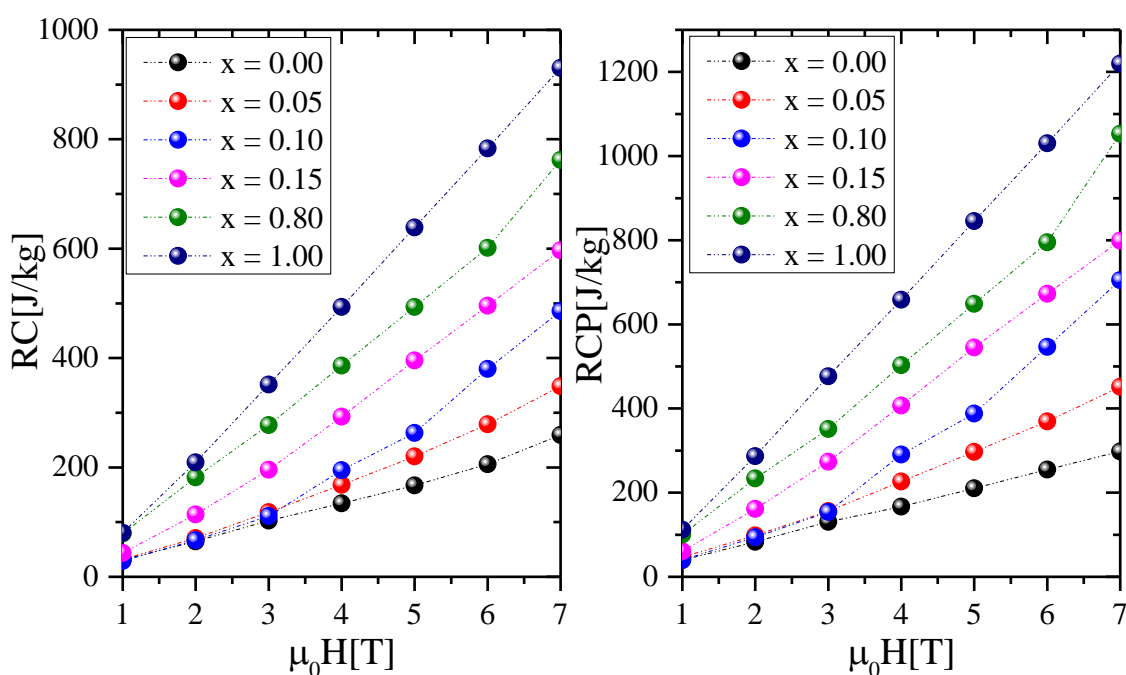
Na podstawie rys. 125. i 126. zauważyć można, że wraz ze wzrostem stężenia Al nastąpiły zmiany w kształtach przebiegów $\Delta S(x, \mu_0 H, T)$. Dla $x = 0.05$ oraz $x = 0.10$ wartości $\Delta S(\mu_0 H, T)$ nie ulegają prawie żadnym zmianom w stosunku do związku bazowego, natomiast dla $x = 0.15$ zaobserwowano niewielkie obniżenie się wartości $\Delta S(\mu_0 H, T)$. Maksymalne zmiany wartości $\Delta S(x, \mu_0 H, T)$ występują zawsze w temperaturze T_C . Ponadto dla $x = 0.15$ zauważyć można nieregularny wzrost $\Delta S(\mu_0 H, T)$ dla temperatury powyżej T_C , co być może związane jest z obecnością wysokotemperaturowej domieszki Gd_2Co_{17} . Wynik ten zostanie

dobrze uwidoczniiony na krzywych uniwersalnych. Zwiększanie koncentracji *Al* znacznie wpłynęło także na wartości temperatury operacyjnej $\delta T_{FWHM}(x)$ (rys. 127).



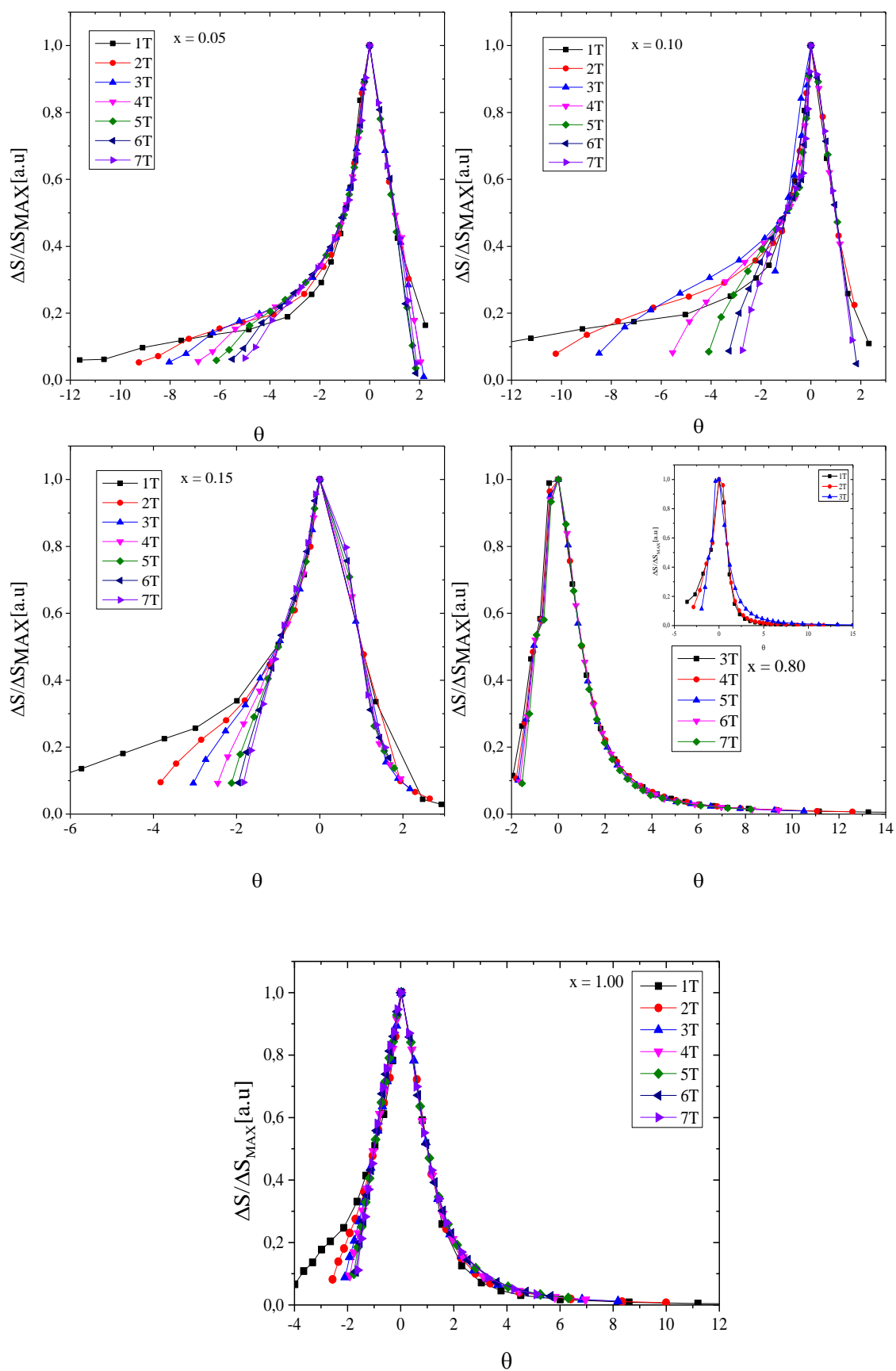
Rys. 127. Zmiany $dS_{max}(x, \mu_0 H)$ oraz $\delta T_{FWHM}(x, \mu_0 H)$ dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$.

Z zamieszczonego rysunku wynika, że $\delta T_{FWHM}(x)$ silnie reaguje na wzrost stężenia *Al*, a zaobserwowane zmiany zbliżone są do tych jak dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$, tzn. wraz ze zwiększaniem stężenia *Al* wartości δT_{FWHM} rosną, aż do $x = 0.15$, gdzie osiągnięte jest pewne maksimum, a następnie dla $x = 0.80$ maleją, a otrzymane wartości δT_{FWHM} zbliżone są do tych, które otrzymane zostały dla związku bazowego. Dla $x = 1.00$ odnotowano kolejne zwiększenie $\delta T_{FWHM}(x)$, lecz zmiany te nie są tak duże jak dla $x = 0.15$. Otrzymane dane częściowo korelują z danymi uzyskanymi z pomiarów rentgenowskich, a mianowicie zauważyć można, że wzrost δT_{FWHM} związany jest ze wzrostem parametru $B[\text{\AA}^2]$, który utożsamiany jest z odchyleniem termicznym atomów z położenia równowagi. Otrzymane rezultaty podobne są do wyników otrzymanych dla układów $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$ oraz $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$ i świadczyć mogą o tym, że oprócz własności magnetycznych na wartości $\delta T_{FWHM}(x)$ wpływają także własności strukturalne. Zmiany $\Delta S(\mu_0 H, T)$ oraz $\delta T_{FWHM}(x)$ w znaczący sposób wpłynęły na parametry $RC(x)$ oraz $RCP(x)$, co zostało zilustrowane na rys. 128.



Rys. 128. Zmiany parametrów RC oraz RCP dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$.

Na rys. 129. przedstawiono krzywe uniwersalne dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$, na podstawie których zauważyć można, że wzrost koncentracji Al znacząco wpłynął na zbicie się zredukowanych krzywych zmian entropii magnetycznej do jednej krzywej uniwersalnej, zwłaszcza w obrębie niskich temperatur, gdzie zaobserwowano duży wpływ nieporządku na przebieg krzywych termomagnetycznych (wyniki $M_{FC}(T)$ i $M_{ZFC}(T)$). Na załączonych krzywych manifestuje się to dużymi rozbieżnościami. Ponadto dla $x = 0.80$ odnotowano, że maksimum zmian $\Delta S_{max}(\mu_0 H, T)$ dla pól magnetycznych $\mu_0 H = 1T, 2T, 3T$ występuje kilka stopni poniżej wartości T_C , natomiast dla pól powyżej $\mu_0 H = 3T$ maksimum zmian $\Delta S_{max}(\mu_0 H, T)$ wypada w T_C . Wynik ten świadczyć może o złożonej strukturze magnetycznej tego związku bądź o wydzieleniu się domieszki magnetycznej niewidocznej na dyfraktogramach rentgenowskich. We wszystkich przebadanych związkach $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$ zachodzi przejście fazowego drugiego rodzaju.



Rys. 129. Krzywe uniwersalne dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$.

6.3.4. Własności magnetyczne związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Fe_{0.05})_2$.

Własności magnetyczne zostały zbadane tylko dla jednego stężenia Fe równego $x = 0.05$. Dalsze podstawianie spowodowałoby zwiększenie oddziaływań wymiennych oraz wzrost temperatury T_C do wartości wykraczających poza możliwości pomiarowe magnetometru SQUID. Badania magnetyczne $M = M(T)$ przeprowadzone zostały także jedynie w polu magnetycznym $\mu_0 H = 0.1T$, gdyż próba wyznaczenia $M_{FC}(T)$ w większym polu spowodowałaby większe rozmycie krzywych termomagnetycznych, a co za tym idzie w myśl teorii MFT i równań (20-24) możliwe byłoby jedynie oszacowanie wartości całek wymiany dla podsieci $4f - 4f(J_{RR})$.

Krzywe namagnesowania dla związku $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Fe_{0.05})_2$ przedstawione zostały na rys. 130. Wszystkie pomiary przeprowadzono w dwóch trybach $M_{FC}(T)$ i $M_{ZFC}(T)$ oraz w zewnętrznym polu magnetycznym $\mu_0 H = 0.1T$. Dla każdego przebiegu magnetyzacji w funkcji temperatury wyznaczono temperatury magnetycznego przejścia fazowego T_C , a także wartości $M_{FC}(T = 2K)$, a wyniki zebrano w tab. 28. oraz 29.

$Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$	$M_{FC}(2K) [emu/g]$		
	$\mu_0 H = 0.1T$	$\mu_0 H = 2T$	$\mu_0 H = 5T$
$x = 0.00$	41.1		
$x = 0.05$	47.8		

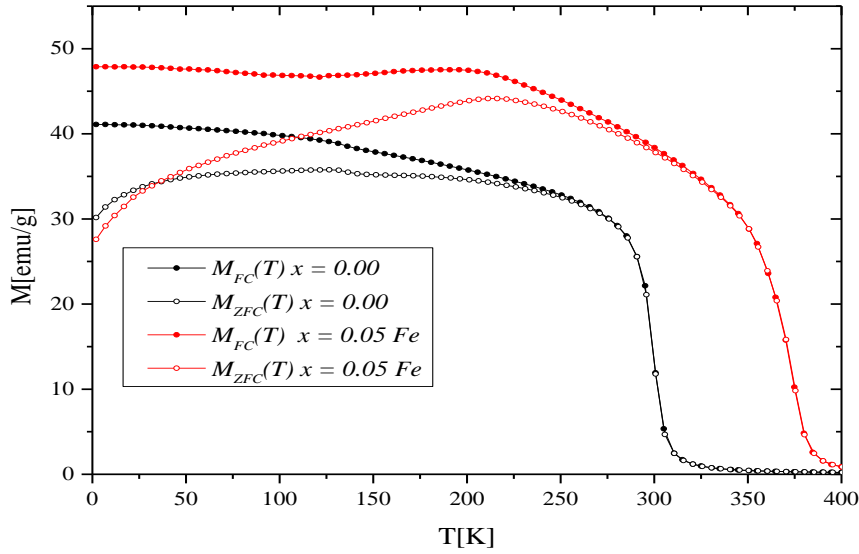
Tab. 28. Wartości namagnesowania w 2K w trybie FC dla związku $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Fe_{0.05})_2$.

$Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$	$T_C [K]$			
	$M_{ZFC} \mu_0 H = 0.1T$	M_{FC}		
		$\mu_0 H = 0.1T$	$\mu_0 H = 2T$	$\mu_0 H = 5T$
$x = 0.00$	300.7	300.7		
$x = 0.05$	375.3	375.8		

Tab. 29. Wartości T_C uzyskane w trybach FC i ZFC przy różnych wartościach pól magnetycznych dla związku $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Fe_{0.05})_2$.

Jak widać na załączonym rysunku już niewielki wzrost stężenia Fe w podsieci $3d$ spowodował znaczące zmiany oddziaływań wymiennych, skutkując wzrostem temperatury uporządkowania magnetycznego o ok. 75K w stosunku do związku bazowego. Dodatkowo zauważyć można zmiany w kształcie przegięcia w okolicy ok. $T = 131K$ sugerujący

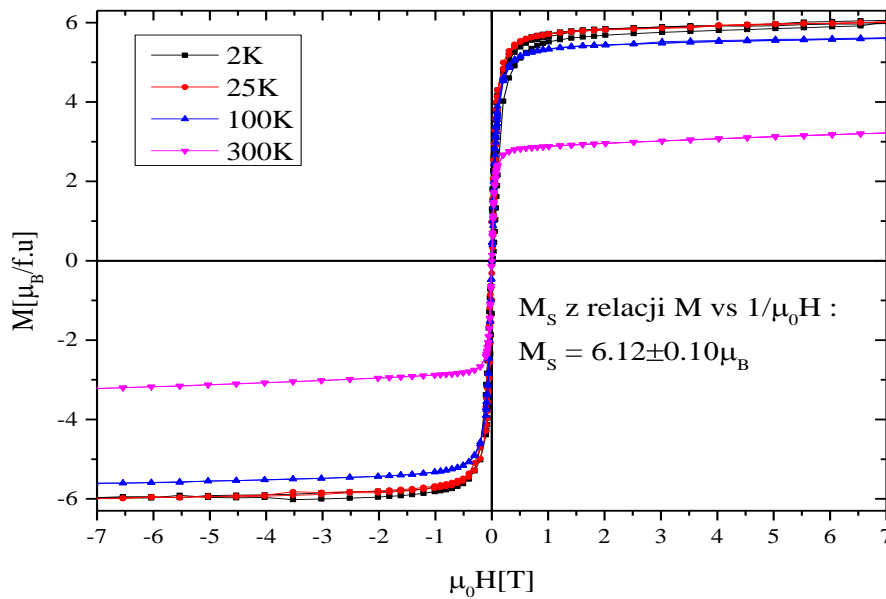
częściową reorientację spinową, a także zmiany w kształtach przebiegów termomagnetycznych $M_{FC}(T)$ i $M_{ZFC}(T)$ w stosunku do związku bazowego.



Rys 130. Namagnesowanie w funkcji temperatury dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Fe_{0.05})_2$.

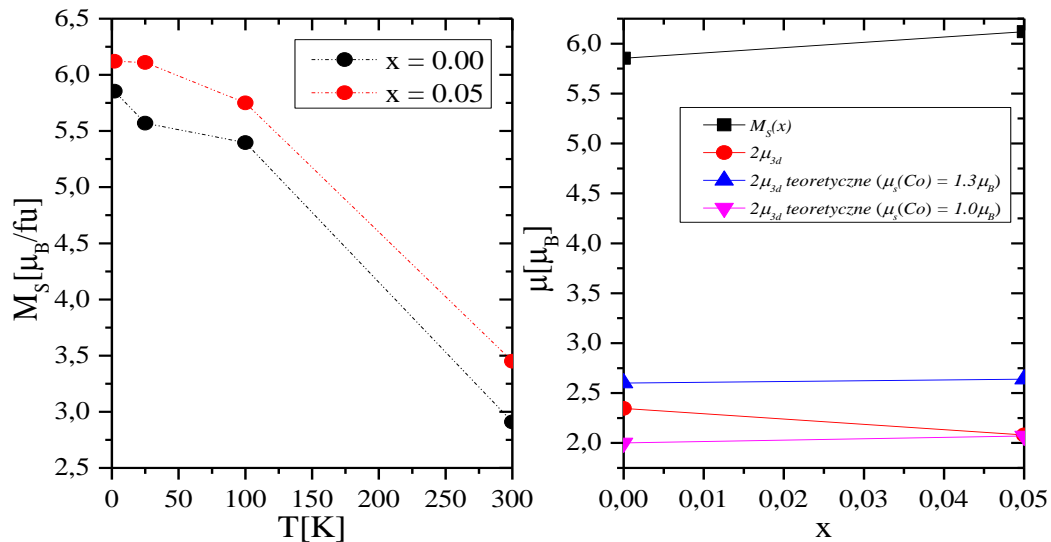
Zmiany te wynikać mogą ze zmiany stałej anizotropii dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Fe_{0.05})_2$ oraz efektów domenowych. Zaobserwowano także, że nastąpił wzrost wartości namagnesowania $M_{FC}(T = 2K)$.

Na rys. 131. przedstawiono pętle histerezy dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Fe_{0.05})_2$.



Rys. 131. Pelen przebieg $M = M(H)$ dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Fe_{0.05})_2$.

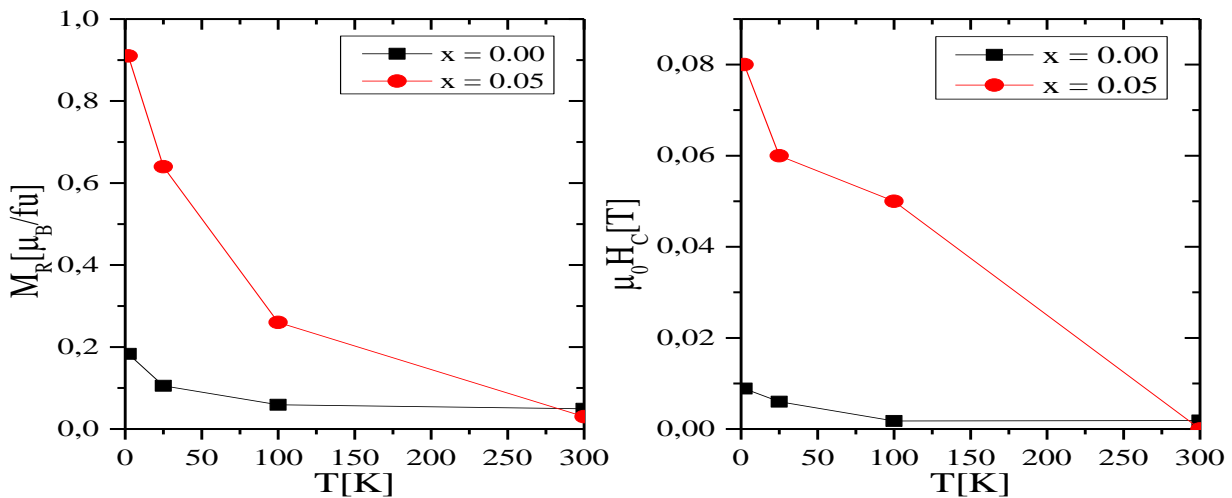
Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono wartości namagnesowania nasycenia M_S i momenty magnetyczne przypadające na podsić 3d (rys. 132.). Moment magnetyczny atomów Fe założono tutaj jako stały i równy $\mu_S[Fe] = 1.70\mu_B$.



Rys. 132. a) Zmiany nasycenia M_S w funkcji temperatury. b) Zmiany $M_S(T = 2K)$ w funkcji x .

Analiza wyników wykazała, że wzrost Fe spowodował wzrost namagnesowania nasycenia. Średni moment magnetyczny na podsić 3d otrzymany dla $x = 0.05$ mieści się w przedziale $1.00\mu_B - 1.30\mu_B$.

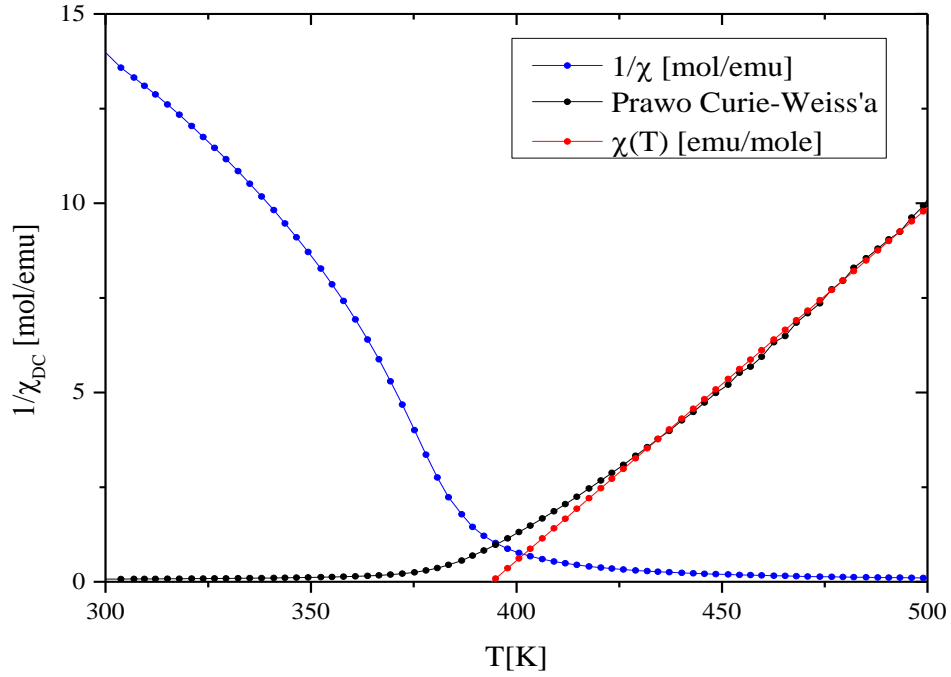
Na rys. 133. przedstawiono zmiany namagnesowania nasycenia $M_R(x)$ oraz pola koercji $\mu_0 H_C(x)$.



Rys. 133. a) Zmiany namagnesowania resztkowego M_R w funkcji temperatury i koncentracji Fe .
b) Zmiany $\mu_0 H_C$ w funkcji temperatury i koncentracji Fe .

Już niewielki wzrost Fe spowodował znaczący wzrost wartości namagnesowania reszkowego M_R oraz wartości pola koercji $\mu_0 H_C$. Wzrost wartości obydwóch parametrów być może związany jest ze wzrostem nieporządku strukturalnego.

Na rys. 134. przedstawiono odwrotność podatności $1/\chi_{DC}(T)$ wraz z dopasowanym prawem Curie-Weissa. Dane otrzymane z dopasowania przedstawiono w tab. 30.



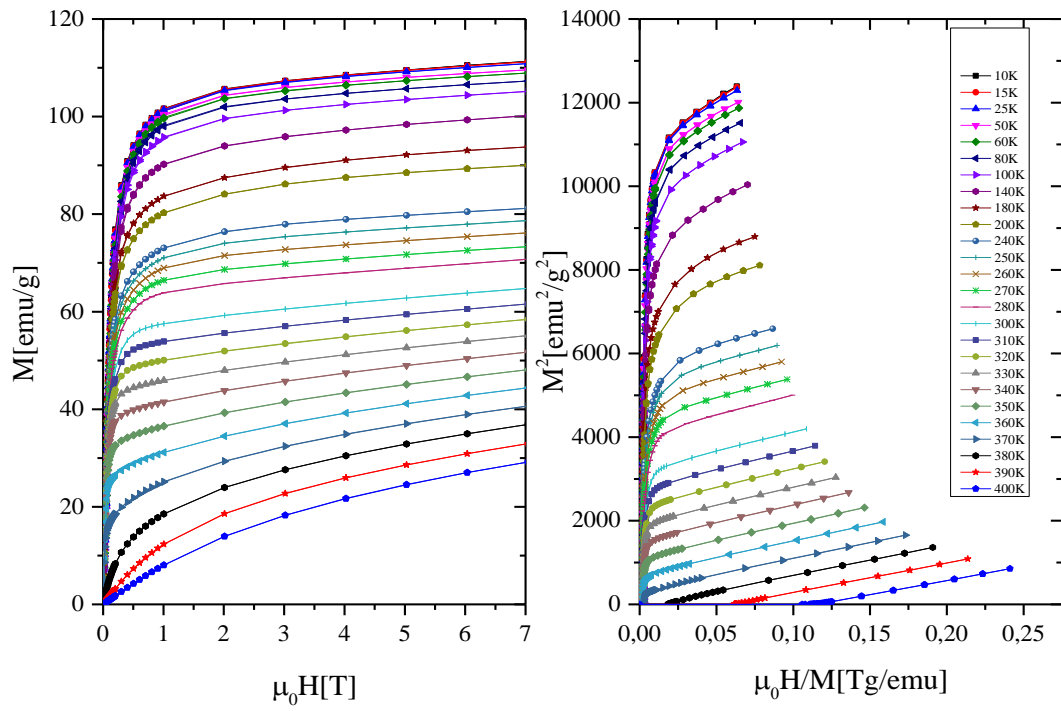
Rys. 134. Odwrotność podatności dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Fe_{0.05})_2$.

$Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Fe_x)_2$	$\Theta_P[K]$	$p_{eff}/\mu [\mu_B]$
$x = 0.00$	316.1	6.06
$x = 0.05$	394.0	9.20

Tab. 30. Wartości momentu efektywnego $\mu_{eff}(x)$ i temperatury $\theta_P(x)$ dla związku z $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Fe_{0.05})_2$.

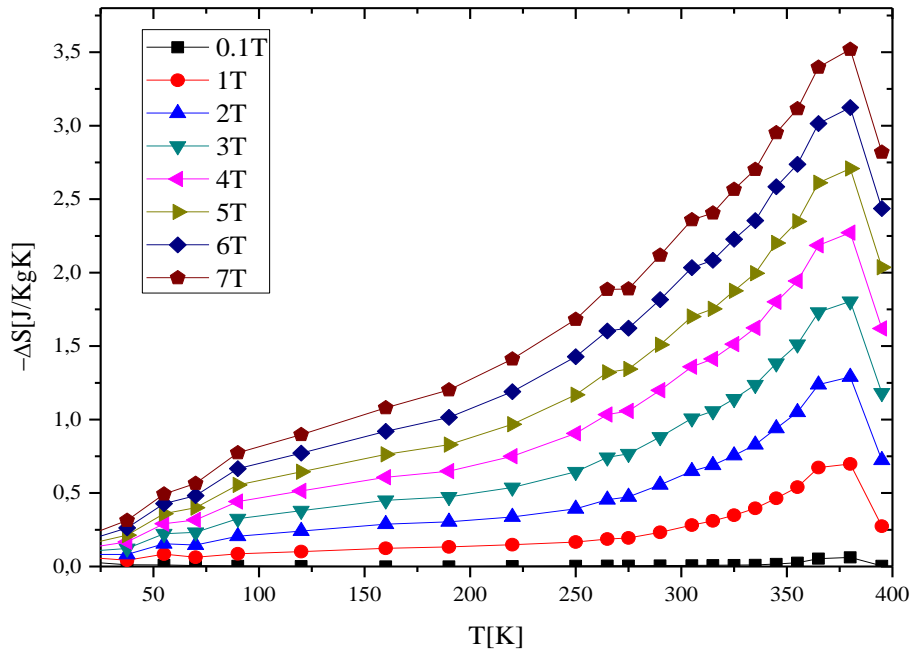
Trudno jednoznacznie wyjaśnić duży wzrost momentu efektywnego dla $x = 0.05$, który zbliżony jest do wartości dla jonów terbu. Związane jest to być może z małym przedziałem temperaturowym, z którego był wyznaczany.

Na rys. 135. przedstawiono izotermy magnetyczne dla $x = 0.05$ oraz krzywe Arrotta.



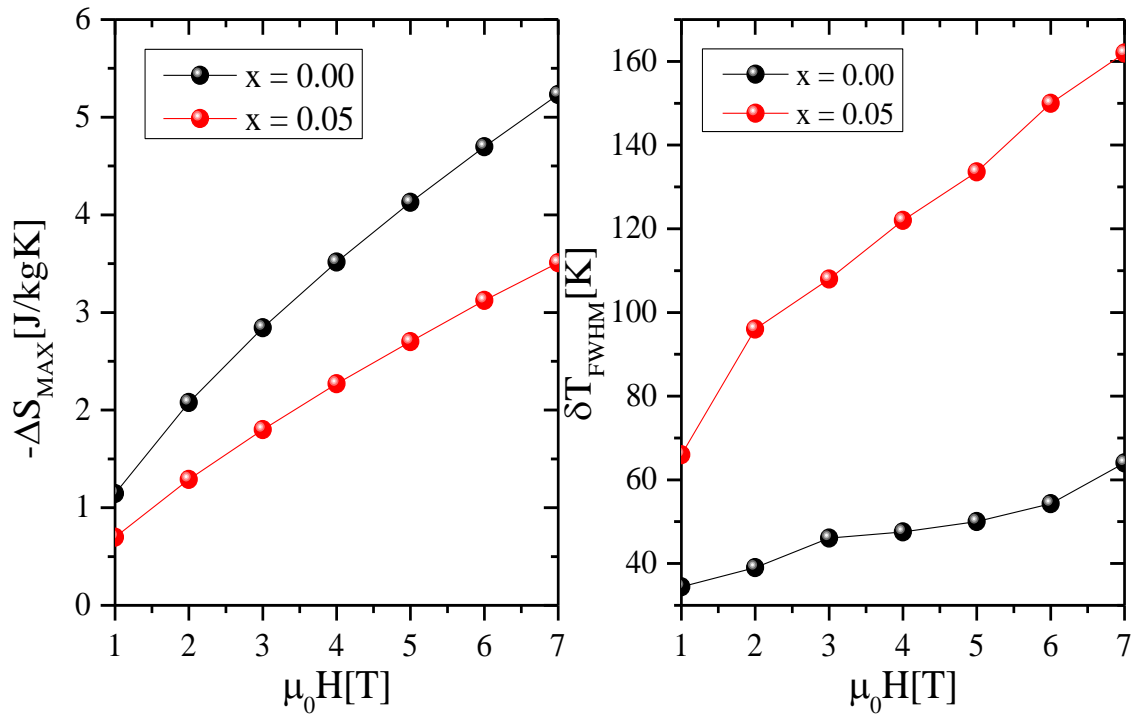
Rys. 135. Krzywe namagnesowania $M = M(\mu_0 H)$ oraz krzywe Arrotta dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Fe_{0.05})_2$.

Na ich podstawie wyznaczono w oparciu o relację (31) wartości zmian entropii magnetycznej $\Delta S(\mu_0 H, T)$. Wyniki przedstawiono na rys. 136.



Rys. 136. Zmiany $\Delta S(T, \mu_0 H)$ dla związku $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Fe_{0.05})_2$.

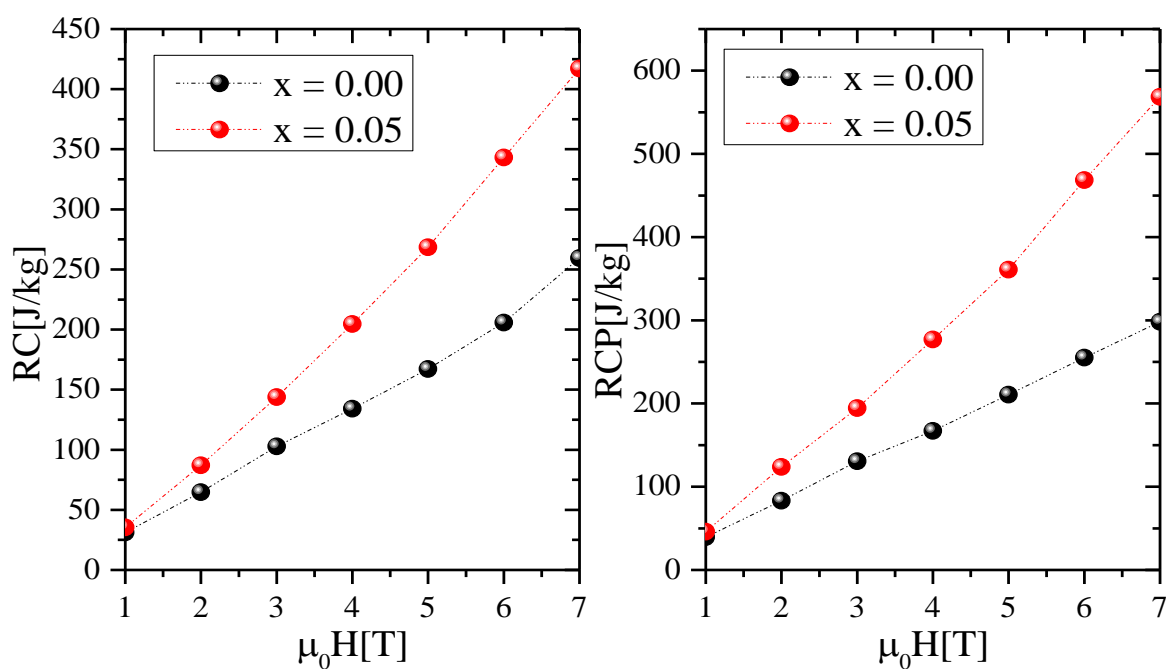
5% domieszkowanie *Fe* spowodowało przesunięcie maksimum zmian entropii magnetycznej $\Delta S_{\max}(\mu_0 H, T)$ w kierunku wyższych temperatur i wstępuje w okolice T_C . Nastąpił także znaczący spadek wartości $\Delta S(\mu_0 H, T)$ w porównaniu zE związkiem bazowym. Z powodu wyjścia poza zakres pomiarowy SQUIDU, dane dotyczące temperatury operacyjnej uzyskano poprzez liniową ekstrapolację zmian entropii magnetycznej do zera powyżej temperatury T_C . Otrzymane rezultaty przedstawiono wraz ze zmianami entropii magnetycznej na rys. 137.



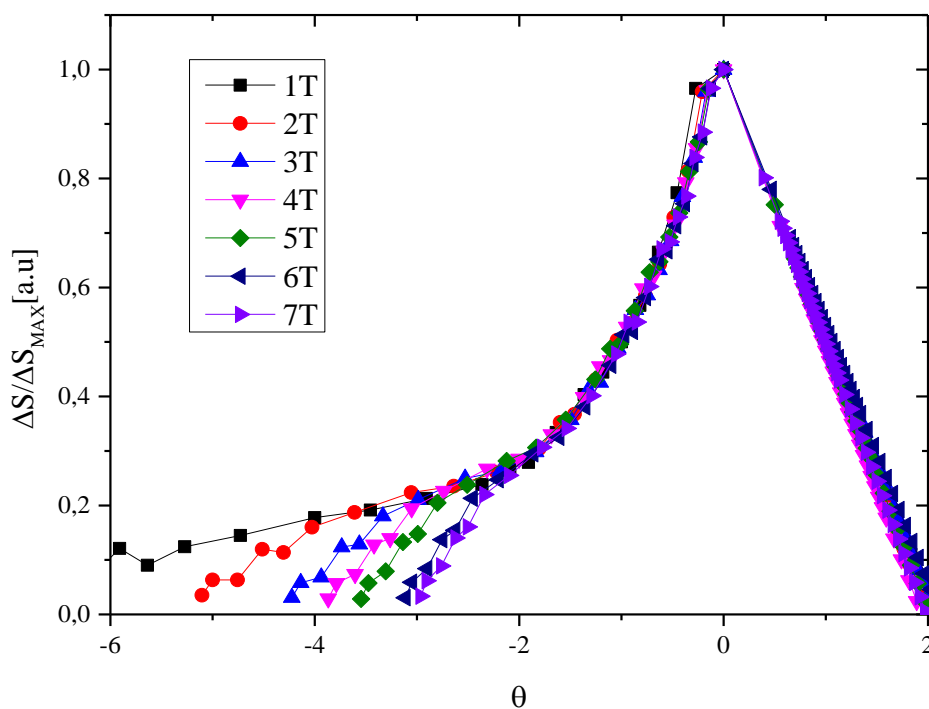
Rys. 137. Zmiany $\Delta S_{\max}(x, \mu_0 H)$ oraz $\delta T_{FWHM}(x, \mu_0 H)$ dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Fe_{0.05})_2$.

Domieszka *Fe* spowodowała znaczne zwiększenie temperatury operacyjnej, co związane być może ze zwiększeniem nieporządku krystalicznego oraz magnetycznego. Wzrost $\delta T_{FWHM}(x)$ w znaczący sposób wpłynął na wartości parametrów $RC(x)$ oraz $RCP(x)$, które zamieszczono na rys. 138.

Na rys. 139. przedstawiono krzywe uniwersalne dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Fe_{0.05})_2$. Wszystkie krzywe zmian entropii magnetycznej zbiegają się do jednej krzywej uniwersalnej, poza regionem niskotemperaturowym, co związane jest być może z nieporządkiem magnetycznym. Na podstawie otrzymanego wyniku stwierdzić można, że w związku zachodzi przejście fazowe drugiego rodzaju.



Rys. 138. Zmiany parametrów RC oraz RCP dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Fe_x)_2$.



Rys. 139. Krzywe uniwersalne dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Fe_{0.05})_2$.

6.4. Własności oporowe związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}M_x)_2$,

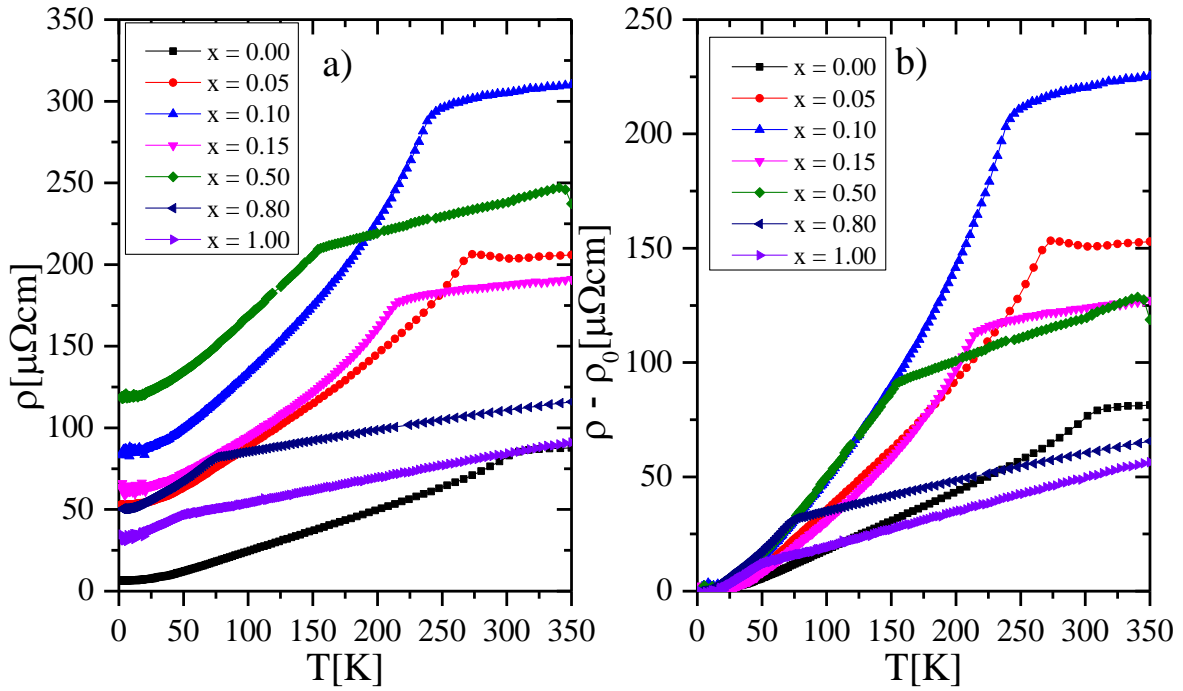
gdzie $M = Ni, Al$.

Przebiegi oporu właściwego w funkcji temperatury wyznaczone zostały za pomocą wielofunkcyjnego układu pomiarowego PPMS, metodą cztero-kontaktową. Pomiaru dokonano w zakresie temperatur od $T = 4K$ do $T = 350K$ zerowym zewnętrznym polu magnetycznym. Wszystkie z badanych próbek wykazywały się znaczną kruchością i przy przyłożeniu najmniejszej siły rozpadały się, przez co przycięcie ich do regularnych prostopadłościanów było niezwykle trudne. Próbek domieszkowanych krzemem nie udało się przyciąć do regularnych kształtów, więc nie zostały one przebadane. Uwzględniając uzyskaną geometrię próbek zbadano opór właściwy szeregów $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$ oraz $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$. Przez opór resztkowy w przypadku każdego z przebadanych materiałów rozumiemy tutaj wartość oporu właściwego w temperaturze $T = 4K$, tzn. $\rho_0 = \rho(T=4K)$.

Poniżej temperatury T_C oszacowano wkłady pochodzące od poszczególnych mechanizmów rozpraszania: fononowego, rozpraszania typu $s - d$, rozpraszania elektron – elektron. W tym celu posłużono się regułą Matthiessena: $\rho(T) = \rho_0 + \rho_{ph}(T) + \rho_{mag}(T) + \rho_{el-el}(T)$, gdzie poszczególne wkłady do oporu wyrażono poprzez: $\rho_{ph}(T) = \alpha T^5$, $\rho_{mag}(T) = -\beta T^3$, $\rho_{el-el}(T) = \omega T^2$.

6.4.1. Własności oporowe $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$, gdzie $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.50, 0.80, 1.00$.

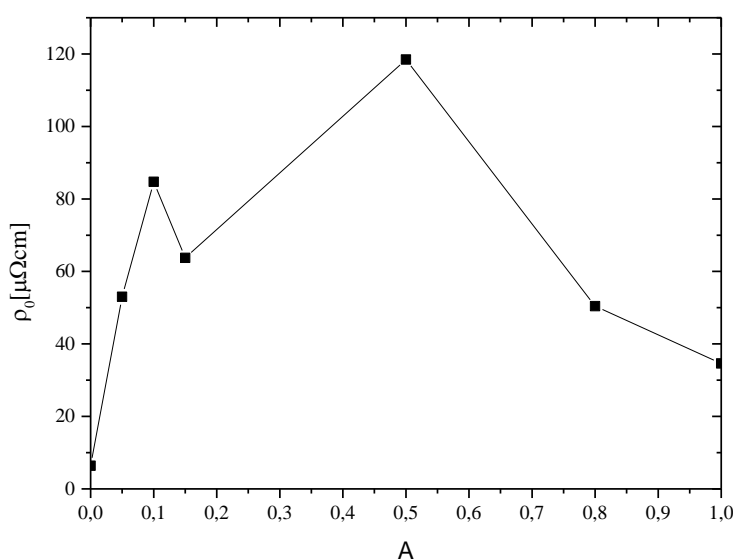
Zależność oporu właściwego od temperatury dla poszczególnych związków z szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$ przedstawiono na rys. 140. (z oporem resztkowym i bez).



Rys. 140. Zależności oporności właściwej w funkcji temperatury: a) z uwzględnieniem oporu resztkowego, b) z odjętym oporem resztkowym.

Zwiększanie koncentracji Ni w badanym szeregu wpłynęło na kształt oraz wartości przebiegów oporności właściwej. Największy wzrost wartości oporu właściwego w $T = 350K$ w stosunku do próbki bazowej nastąpił dla próbek $x = 0.05, 0.10, 0.15$. Odnotowano także, że zwiększanie koncentracji Ni spowodowało monotoniczne obniżanie się temperatury T_C . Wzrost wartości oporności właściwej dla pierwszych trzech podstawników związany jest być może ze zwiększaniem się nieporządku strukturalnego oraz naprężeniami w badanych próbkach. Warto zauważyć także, że we wszystkich badanych materiałach, poza $x = 0.05$ powyżej T_C , oporność właściwa wykazuje liniowy charakter zmian. W tym reżymie temperaturowym badane układy znajdują się w stanie paramagnetycznym, zaś wkłady do oporu właściwego zmieniają się liniowo (wkład od rozpraszania fononowego w wysokich temperaturach wykazuje zależność $\rho_{ph}(T) = AT$, zaś rozpraszanie typu $s - d - \rho_{sd}(T) = BT$). Wkład do oporu związanego z rozpraszaniem spinowym $\rho_{spd}(T)$, jak wykazał Dekker, jest

stały, niezależny od temperatury. Dla $x = 0.05$ zaobserwowano ujemną krzywiznę w przebiegu oporności właściwej w okolicy T_C . Podobne zachowanie oporności właściwej obserwuje się w materiałach z uporządkowaniem antyferromagnetycznym. Jednakże badania magnetyczne dla tejże próbki wykazały, że występuje w niej uporządkowanie ferromagnetyczne, dlatego też, zaobserwowana ujemna krzywizna związana jest najprawdopodobniej z nieporządkiem strukturalnym. Na rys. 141. przedstawiono zmiany oporu resztkowego w funkcji koncentracji Ni .

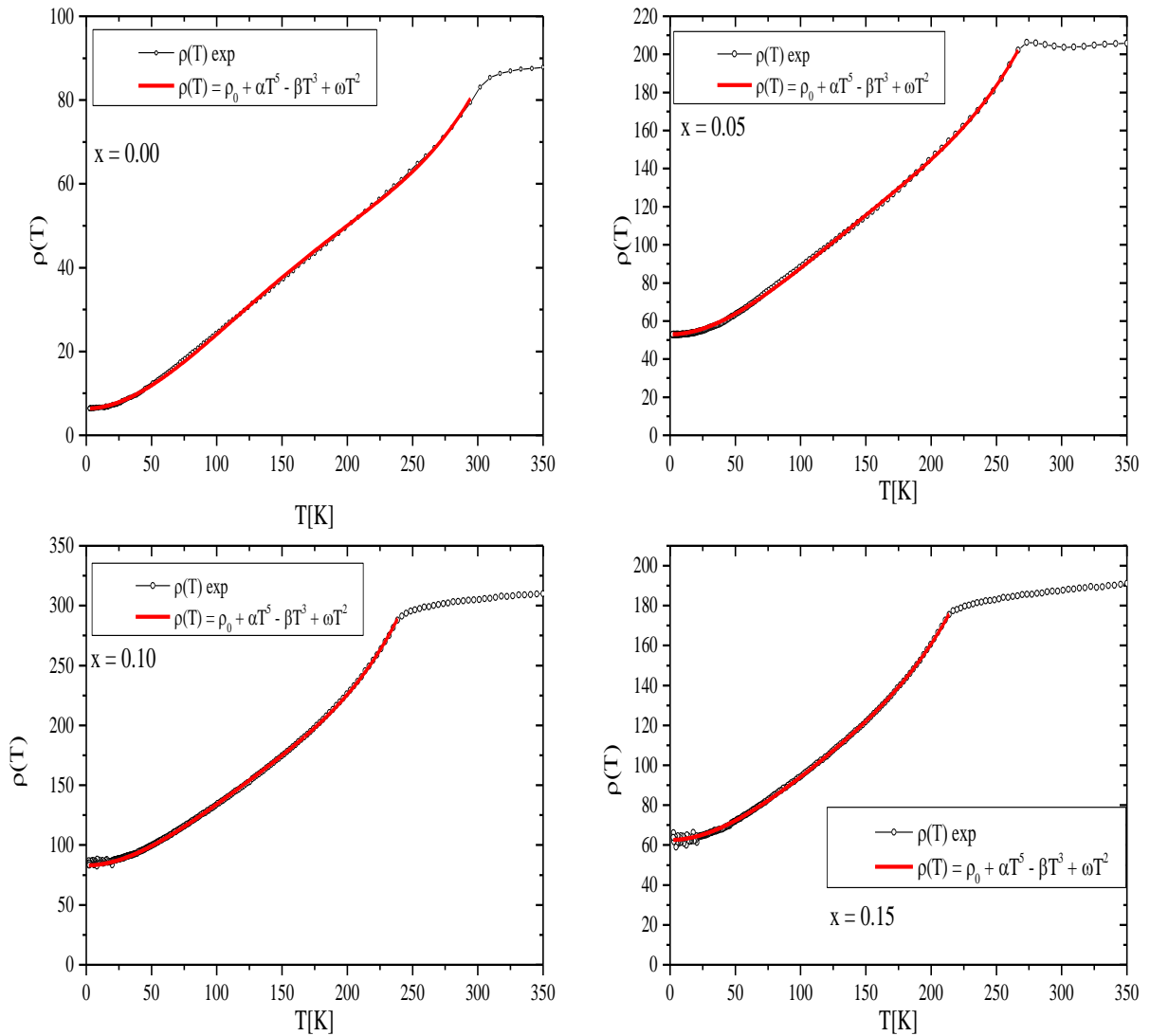


Rys. 141. Zmiany oporu resztkowego $\rho_0(x)$ dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$.

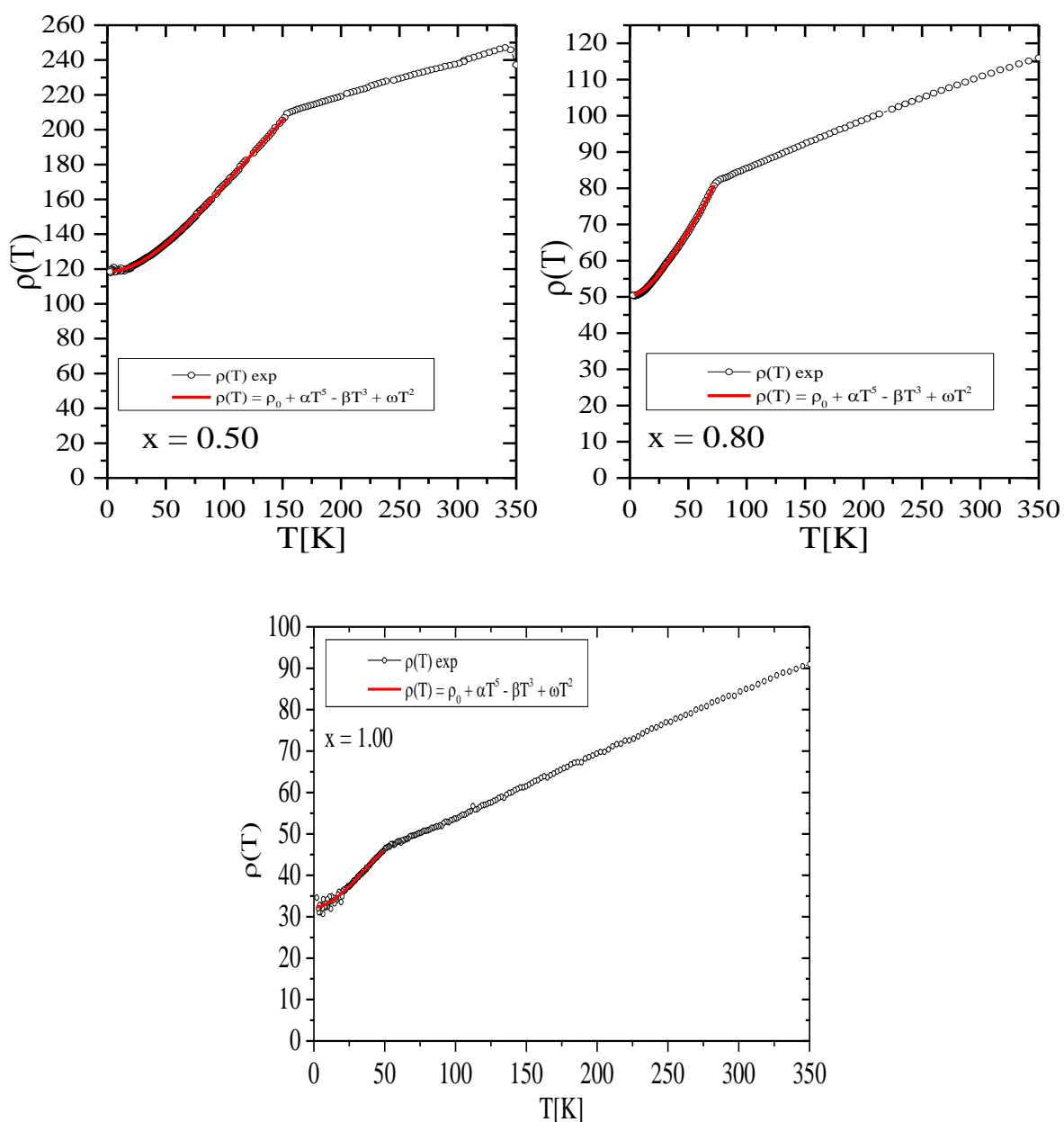
Poza $x = 0.10$ wszystkie próbki z szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$ spełniają prawo Nordheima dotyczące oporu resztkowego. Największa wartość oporu osiągnięta została dla $x = 0.50$ i trend ten podobny jest do wyników magnetycznych, gdzie zbliżoną charakterystykę przebiegu obserwuje się dla pola koercji oraz namagnesowania resztkowego, co świadczyć może o wzroście nieporządku strukturalnego dla wartości Ni $x = 0.50$.

Na zachowanie oporu właściwego poniżej T_C wpływa szereg mechanizmów rozpraszania elektronów. W przypadku każdej z przebadanych próbek zauważyć można wzrost wartości oporu właściwego wraz ze wzrostem temperatury, a na otrzymanych krzywych nie zaobserwowano dodatkach przebiegów, które świadczyć mogłyby o dodatkowych przejściach fazowych lub zmianach w uporządkowaniu magnetycznym. Dla temperatur poniżej T_C zachowanie oporu bardzo dobrze zgadza się z oporem opisanym zgodnie z regułą Matthiessena: $\rho(T) = \rho_0 + \rho_{ph}(T) + \rho_{mag}(T)$ [75]. Opór resztkowy uzyskano z danych

eksperymentalnych. Opór fononowy wyrażony jest przez równanie Blocha-Grunisena [75] opisujące skwantowane drgania sieci wyrażone przez relację (46). Wyrażenie to w niskich temperaturach ($T < \theta_D$) można uprościć do $\rho_{ph}(T) = \alpha T^5$, zaś opór magnetyczny wyrazić można przez relacje $\rho_{mag}(T) = -\beta T^3$, $\rho_{el-el}(T) = \omega T^2$. Człon magnetyczny opisuje rozpraszanie elektronów s na paśmie d (rozpraszanie $s - d$), natomiast człon $\rho_{el-el}(T)$ związany jest z rozpraszaniem elektron – elektron. We wszystkich badanych próbkach relację tę zastosowano do dopasowania z pozytywnym skutkiem do samej temperatury T_C (rys. 142. i 143.).



Rys. 142. Zmiany oporności właściwej $\rho(T)$ wraz z dopasowaniem oporności otrzymanej z reguły Matthiessena dla próbek z szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$.



Rys. 143. Zmiany oporności właściwej $\rho(T)$ wraz z dopasowaniem oporności otrzymanej z reguły Matthiessena dla próbek z szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$.

Otrzymane wartości parametrów dopasowania wraz z temperaturami przejść fazowych, a także wartościami oporu resztkowego zebrano w tab. 31.

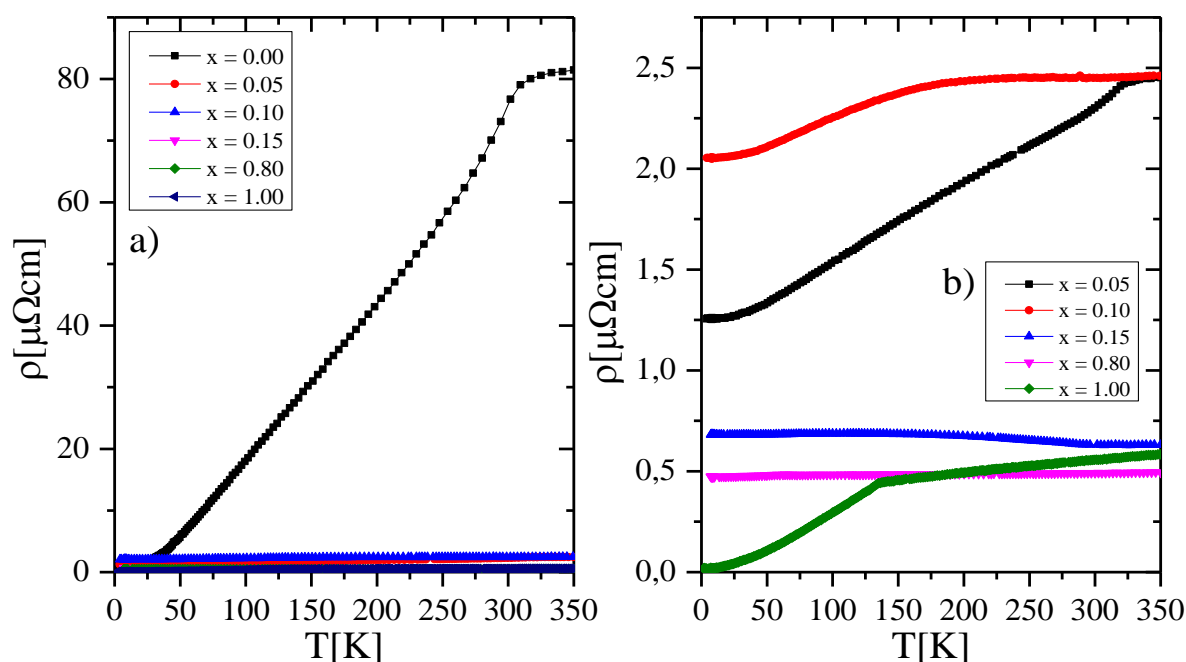
$Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$	$T_{CR}[K]$	$\rho_0[\mu\Omega cm]$	α	β	ω
$x = 0.00$	294.4	6.38	$3.70 \cdot 10^{-11}$	$9.38 \cdot 10^{-6}$	$2.67 \cdot 10^{-3}$
$x = 0.05$	260.6	53.00	$9.41 \cdot 10^{-11}$	$1.84 \cdot 10^{-5}$	$5.23 \cdot 10^{-3}$
$x = 0.10$	240.1	84.75	$2.26 \cdot 10^{-10}$	$3.12 \cdot 10^{-5}$	$8.2 \cdot 10^{-3}$
$x = 0.15$	208.2	63.74	$1.45 \cdot 10^{-10}$	$1.72 \cdot 10^{-5}$	$4.74 \cdot 10^{-3}$
$x = 0.50$	141.0	118.47	$1.81 \cdot 10^{-10}$	$3.07 \cdot 10^{-5}$	$7.86 \cdot 10^{-3}$
$x = 0.80$	66.0	50.41	$6.20 \cdot 10^{-9}$	$1.24 \cdot 10^{-4}$	$1.25 \cdot 10^{-2}$
$x = 1.00$	54.2	34.62	$1.40 \cdot 10^{-9}$	$1.09 \cdot 10^{-4}$	$1.07 \cdot 10^{-2}$

Tab. 31. Parametry charakteryzujące oporności elektryczne związków z szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$.

Otrzymane wartości temperatur T_C są nieznacznie mniejsze od tych otrzymanych z pomiarów magnetycznych $\chi_{AC}(T)$. Warto zauważyć, że wraz ze wzrostem stężenia Ni rosną (choć niemonotonicznie) wszystkie wkłady do rozpraszania w zakresie temperatur poniżej temperatury T_C . Dla $x = 1.00$ związane to być może jest z obecnością obcych domieszek magnetycznych w postaci tlenków. Największy wkład do rozpraszania typu $s - d$ zaobserwowano dla próbek z dużą zawartością Ni tj. $x = 0.80$ i $x = 1.00$.

6.4.2. Własności oporowe $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$, gdzie $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.80, 1.00$.

Na rys. 144. przedstawiono przebiegi oporu właściwego dla związków z $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$.

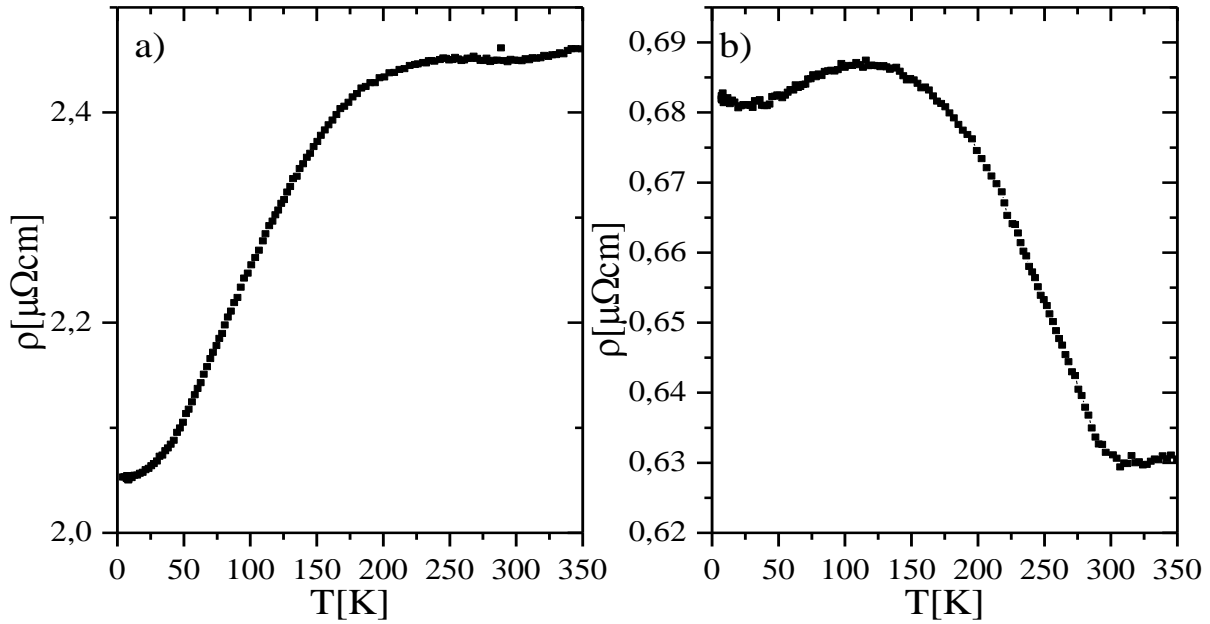


Rys. 144. a) Zmiany oporności właściwej w funkcji temperatury $\rho(T)$. b) Zmiany oporności właściwej w funkcji temperatury $\rho(T)$ dla wszystkich próbek poza $x = 0.00$.

Już niewielki wzrost koncentracji Al w badanym szeregu spowodował drastyczne zmiany w przebiegach $\rho(T)$. Niewielka domieszka spowodowała znaczący spadek oporności właściwej, a dla $x = 0.15$ odnotowano półprzewodnikowy charakter przebiegu $\rho(T)$ (rys. 144.b)). Duży wzrost przewodności, a co za tym idzie spadek oporności właściwej związany być może jest z mniejszą masą efektywną elektronów Al , a także ubytkiem cięższych elektronów d .

Na rys. 145. przedstawiono przebiegi oporności właściwej dla $x = 0.10$ i $x = 0.15$. W próbce $x = 0.10$ początkowo opór właściwy maleje liniowo wraz z obniżaniem temperatury, aż do temperatury przejścia fazowego $T_C = 317K$, a następnie wraz z kolejnym obniżaniem temperatury pozostaje on relatywnie stały, aż do temperatury $T = 215K$, po przekroczeniu której maleje nieliniowo do wartości oporu resztkowego. Dla $x = 0.15$ wartość oporu właściwego przechodzi przez minimum w okolicy $T = 308K$ i wzrasta wraz

z obniżeniem się temperatury do osiągnięcia maksimum w okolicy $T = 125K$, po czym wraz z kolejnym obniżaniem temperatury maleje do wartości oporu resztkowego.

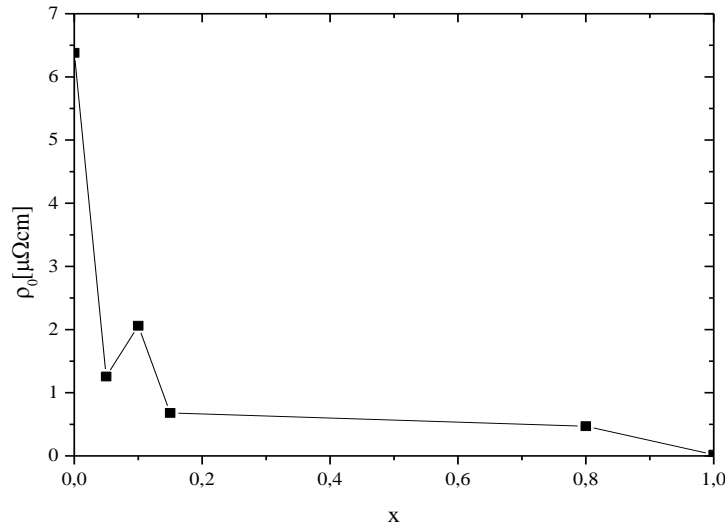


Rys. 145. Zmiany oporności właściwej w funkcji temperatury $\rho(T)$ dla próbek a) $x = 0.10$ b) $x = 0.15$.

Zachowanie $\rho(T)$ dla $x = 0.10$ związane jest być może z nieporządkiem strukturalnym oraz faktem, że niewielkie podstawienie Al wpływa na wzrost gęstości stanów na krawędzi Fermiego, a więc prawdopodobnie na charakter tych zmian wpływa struktura elektronowa tej próbki.

Podobne zachowanie się $\rho(T)$ dla próbki z $x = 0.15$ odnotowane zostało w szeregu $Ho(Co_{1-x}Al_x)_2$ [93]. Autorzy pracy sugerują, że zachowanie to być może związane jest z temperaturowo indukowanymi fluktuacjami spinowymi, wzrostem nieporządku w podsieci Co i wzrostem wartości pola molekularnego działającego na podsieć $3d$ Co (warto tu zauważyć, że wzrost wartości pola molekularnego związany jest ze wzrostem oddziaływań wymiennych oraz gęstości stanów na krawędzi Fermiego, oba te zjawiska zostały zaobserwowane dla $x = 0.15$).

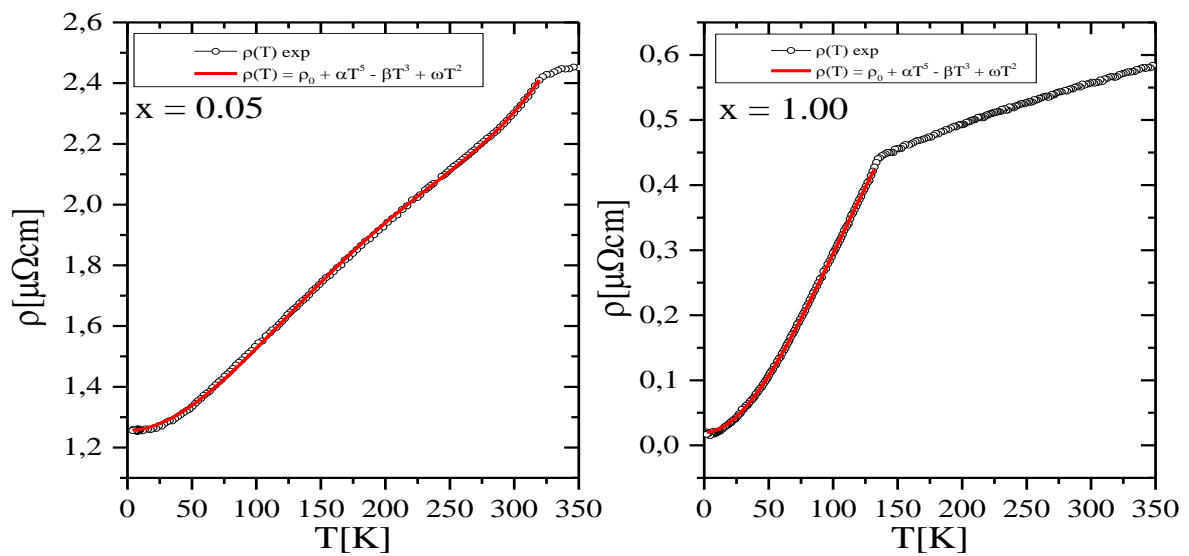
Zmiany oporu resztkowego dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$ przedstawiono na rys. 146.



Rys. 146. Zmiany oporu resztkowego $\rho_0(x)$ dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$.

Jak wynika z rysunku powyżej wraz ze wzrostem stężenia Al opór resztkowy maleje, a najmniejszą wartość osiąga dla $x = 1.00$.

Na rys. 147. przedstawiono dopasowanie oporności właściwej zgodnie z relacją (50) dla szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$. Niestety relację tę udało się skutecznie zastosować jedynie dla dwóch próbek, tj. $x = 0.05$ i $x = 1.00$ (do samej temperatury T_C). Wyniki zestawiono na rys 147. i tab. 32.



Rys. 147. Zmiany oporności właściwej $\rho(T)$ wraz z dopasowaniem oporności otrzymanej z reguły Matthiessena dla próbek z szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$.

$Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$	$T_{CR}[K]$	$\rho_0[\mu\Omega cm]$	α	β	ω
$x = 0.00$	294.4	6.38	$3.70 \cdot 10^{-11}$	$9.38 \cdot 10^{-6}$	$2.67 \cdot 10^{-3}$
$x = 0.05$	320.1	1.26	$3.80 \cdot 10^{-13}$	$1.26 \cdot 10^{-7}$	$3.95 \cdot 10^{-5}$
$x = 0.10$	315.9	2.06			
$x = 0.15$	-	0.68			
$x = 0.80$	59.9	0.47			
$x = 1.00$	134.2	0.02	$5.17 \cdot 10^{-13}$	$1.54 \cdot 10^{-7}$	$4.25 \cdot 10^{-5}$

Tab. 32. Parametry charakteryzujące szereg $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$.

Na podstawie tab. 32. zauważyć można, że wkłady pochodzące od wszystkich typów rozpraszania maleją wraz ze wzrostem koncentracji Al . Związane to być może jest z mniejszą masą efektywną elektronów związanych z pierwiastkami Al .

6.5. Wpływ rozmiarowości na własności fizyczne związku



Próbka lita o składzie $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$ została poddana rozdrobnieniu w wysokoenergetycznym młynku kulkowym w czasie 6, 12 i 24 godzin.

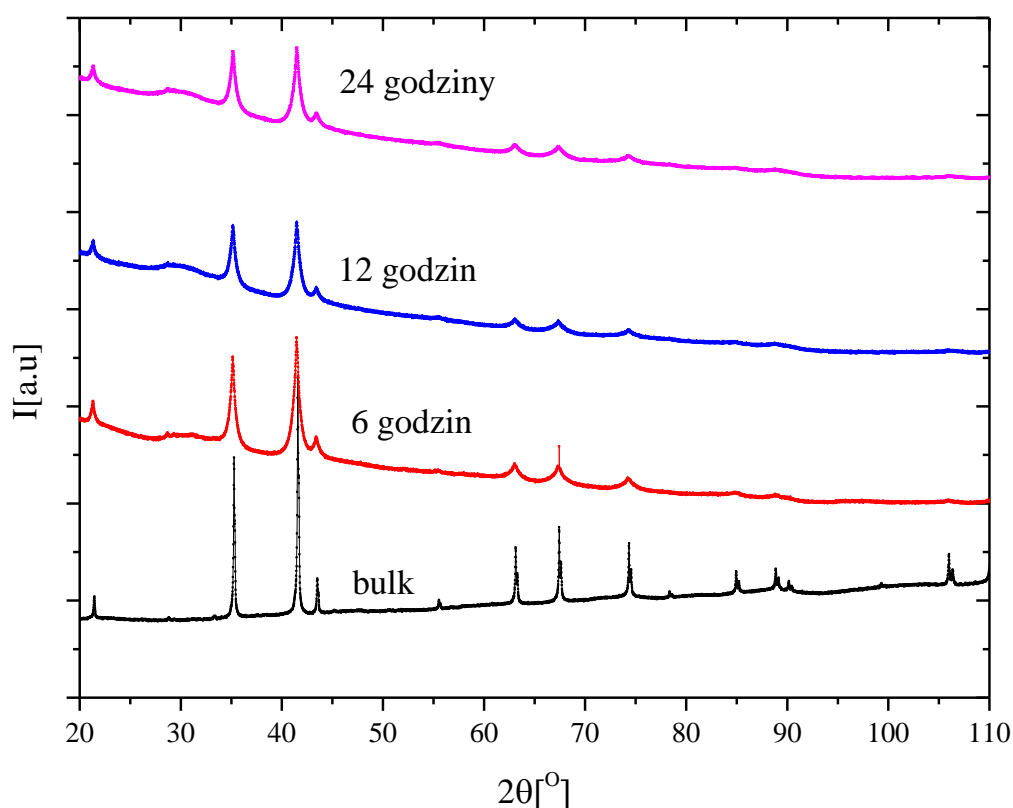
Czynnikami, które zdeterminowały wybór próbki o tym konkretnym składzie chemicznym były: jej wysoka czystość (badania XRD oraz wcześniejsze badania magnetyczne nie wykazały obecności nieprzydanych faz), duża ilość materiału, który pozostał po innych badaniach, pośrednia wartość temperatury T_C z przedziału $200K - 300K$ oraz duża wartość zmian entropii magnetycznej.

Po każdym wyżej wymienionym czasie mielenia sprawdzono jej strukturę krystaliczną (XRD), morfologię (SEM), średnie rozmiary ziaren (DLS) oraz własności magnetyczne (SQUID).

6.5.1. Wpływ rozmiarowości na strukturę krystaliczną



Analiza struktury krystalicznej rozdrabnianych próbek związku $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$, podobnie jak w przypadku związków objętościowych, wykonana została w oparciu o eksperymentalne dyfraktogramy otrzymane za pomocą dyfrakcji promieni X. W tym celu badane materiały w postaci zawiesiny rozdrobnionego proszku $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$ oraz rozpuszczalnika – dimetyloformamidu (DMF) umieszczone zostały na krzemowej kuwecie pomiarowej. W kolejnym kroku odparowano rozpuszczalnik pozostawiając jedynie badany materiał. Pomiar odbywał się w temperaturze pokojowej w zakresie kątów 2θ od 20° do 110° . Na rys. 148. przedstawiono dyfraktogramy eksperymentalne $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$ po czasach rozdrabniania 6, 12, 24 godziny.



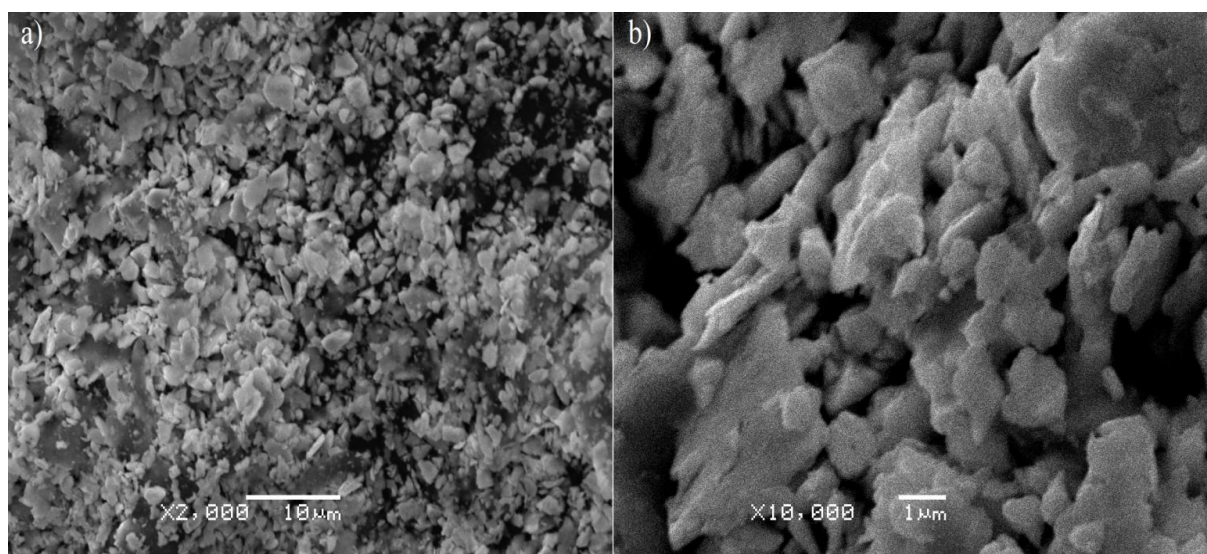
Rys. 148. Dyfraktogramy rentgenowskie dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$ uzyskane po różnych czasach mielenia.

Jak wynika z przedstawionego rysunku, wraz ze zwiększaniem czasu rozdrabniania, na zarejestrowanych dyfraktogramach obserwuje się wzrost udziału tła. Równocześnie zmniejsza się intensywność głównych linii dyfrakcyjnych, natomiast linie o słabszej intensywności zanikły całkowicie. Ponadto wydłużenie czasu mielenia spowodowało poszerzenie się szerokości połówkowych linii dyfrakcyjnych próbek rozdrabnianych w stosunku do próbki litej. Otrzymany rezultat w odniesieniu do teorii Debaya-Scherrera sugerować może zmniejszanie się rozmiarów krystalitów [99].

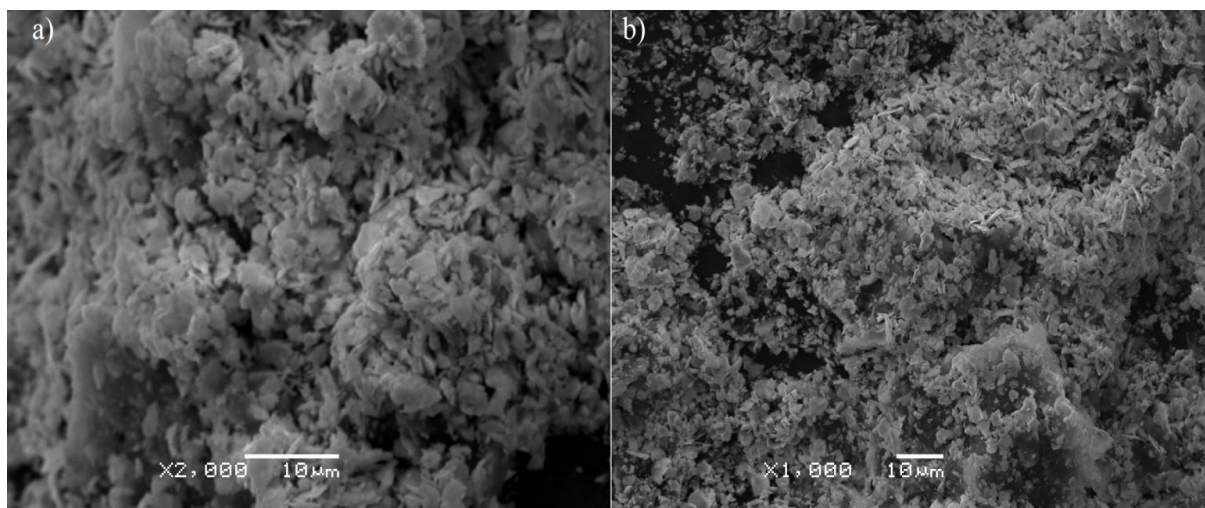
6.5.2. Wpływ rozmiarowości na morfologię związku

$Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$ – badanie skaningowym mikroskopem elektronowym – SEM.

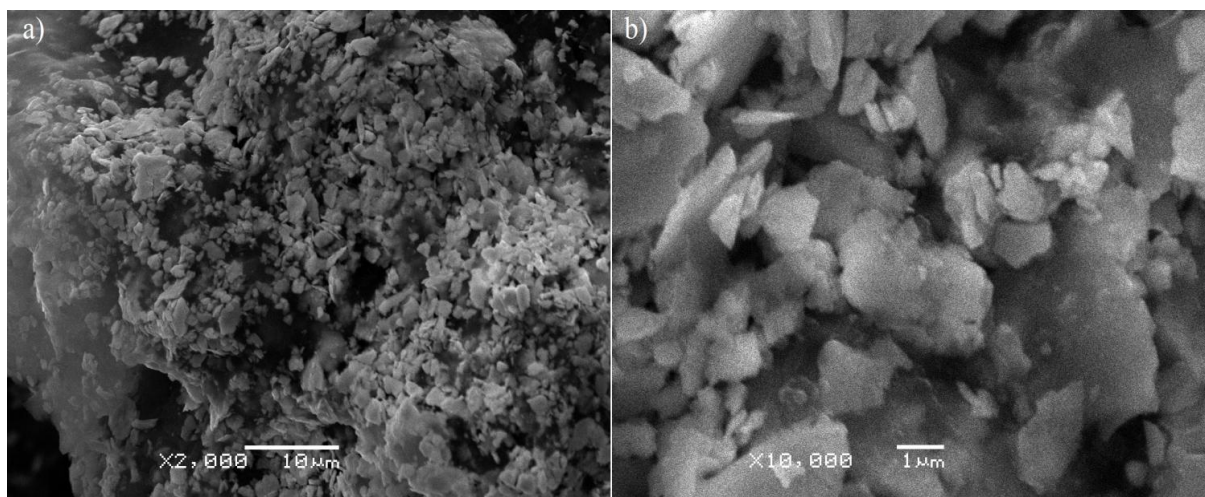
Obrazowanie badanych materiałów wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JEOL – JSM 6480. Próbki w postaci zawiesiny składającej się z rozpuszczalnika (DMF) oraz proszku zostały rozprowadzone za pomocą strzykawki na taśmach grafitowych wykorzystywanych podczas pomiarów. Po odparowaniu DMF, próbki umieszczono w komorze pomiarowej mikroskopu. Pomiar odbywał się w temperaturze pokojowej. W trakcie pomiaru na skutek oddziaływania elektronów z badaną materią, próbki ulegają degradacji, więc nie można ich wykorzystać w dalszych pomiarach. Próbki rozdrabniane odpowiednio przez 6, 12 oraz 24 godzin zostały zobrazowane oraz przedstawione na rys. 149.- 151.



Rys. 149. Obrazy SEM próbki rozdrabnianej przez 6 godzin a) powiększenie 2000 krotne b) powiększenie 10000 krotne.



**Rys. 150. Obrazy SEM próbki rozdrabnianej przez 12 godzin a) powiększenie 2000 krotne
b) powiększenie 10000 krotne.**



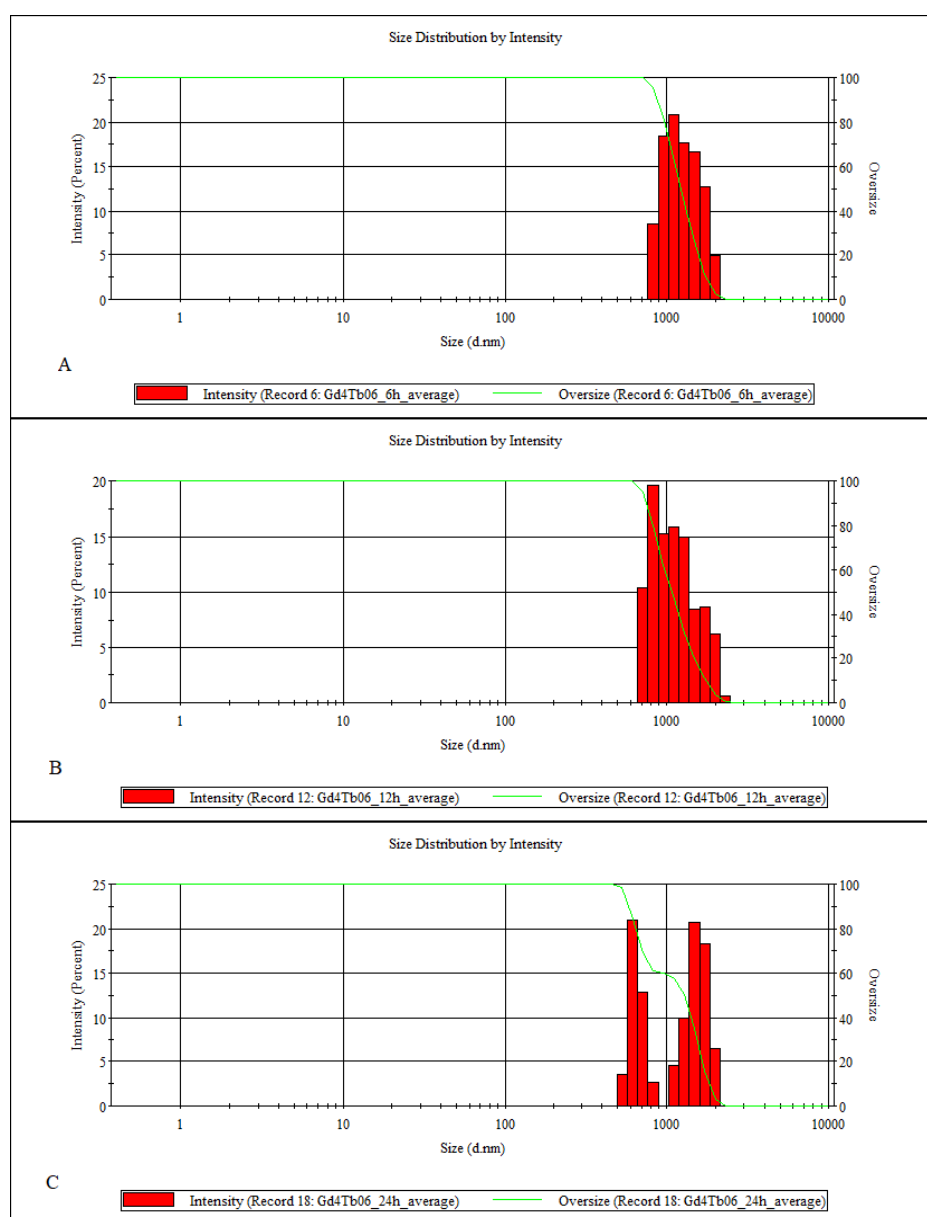
**Rys. 151. Obrazy SEM próbki rozdrabnianej przez 24 godziny a) powiększenie 2000 krotne
b) powiększenie 10000 krotne.**

Wraz ze wzrostem czasu rozdrabniania zaobserwowano zmianę kształtów i rozmiarów obrazowanych drobin. Badane materiały posiadają kształt płatków, w których jeden z rozmiarów znajduje się w granicach poniżej $1\mu\text{m}$. Warto zauważyć także, że płatki nie występują pojedynczo, lecz tworzą aglomeraty składające się z wielu cząsteczek.

6.5.3. Wpływ rozmiarowości na rozmiary ziaren

$Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$ – wyniki DLS.

Badane materiały w postaci roztworu zostały przebadane za pomocą metody DLS w celu wyznaczenia średnich rozmiarów ziaren. Pomiar dokonany został w temperaturze pokojowej na aparacie ZetaSizer Nano ZS firmy Marveln Instruments z wykorzystaniem kwarcowej kuwety pomiarowej. Medium użytym do stworzenia roztworu był DMF. Przebadano próbki po czasach mielenia 6, 12 oraz 24 godzinach. Wyniki pomiarów w postaci histogramów przedstawiono na rys. 152., podczas gdy otrzymane wartości zebrano w tab. 33.-35. (średni rozmiar ziaren d podano w $nm.$).



Rys. 152. Wyniki pomiaru DLS dla związku $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.9}Ni_{0.1})_2$. Wykres A odpowiada 6, B –12, C –24 godziny.

$Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.9}Ni_{0.1})_2 - 6h$	
Procentowy udział intensywności [%]	Rozmiar d [nm]
8.6	825.0
18.5	955.4
20.9	1106.0
17.7	1281.0
16.6	1484.0
12.8	1718.0
4.9	1990.0

Tab. 33. Zmiany rozmiarów ziaren w zależności od procentowego udziału intensywności dla próbki mielonej przez 6h. Średnia wartość ziaren wynosi $Z = 2716nm$.

$Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.9}Ni_{0.1})_2 - 12h$	
Procentowy udział intensywności [%]	Rozmiar d [nm]
10.4	712.0
19.6	825.0
15.2	925.4
15.9	1106.0
15.0	1281.0
8.5	1484.0
8.7	1718.0
6.2	1990.0
0.6	2305.0

Tab. 34. Zmiany rozmiarów ziaren w zależności od procentowego udziału intensywności dla próbki mielonej przez 12godzin. Średnia wartość ziaren wynosi $Z = 3487nm$.

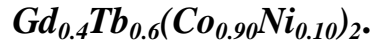
$Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.9}Ni_{0.1})_2 - 24h$	
Procentowy udział intensywności [%]	Rozmiar d [nm]
3.5	531.2
21.0	615.1
12.9	712.4
2.6	825.0
4.6	1106.0
10.0	1281.0
20.7	1484.0
18.3	1718.0
6.5	1990.0

Tab. 35. Zmiany rozmiarów ziaren w zależności od procentowego udziału intensywności dla próbki mielonej przez 24godziny. Średnia wartość ziaren wynosi $Z = 3468nm$.

Na podstawie rys. 152. oraz tab. 33.-35. zauważyć można, że wydłużenie czasu rozdrabniania spowodowało zmniejszenie się rozmiarów ziaren. W przypadku czasów rozdrabniania 6 i 12 godzin, otrzymane rozkłady posiadają charakter Gaussowski, tzn. obserwuje się najmniej drobin o rozmiarach skrajnych (najmniejszych i największych), podczas gdy drobin o rozmiarach pośrednich jest najwięcej. Ponadto dla czasu rozdrabniania 24 godziny zaobserwowano dwa histogramy, opisujące dwa rodzaje cząstek. Wynik ten sugeruje powstanie aglomeratów drobin.

Przeprowadzone badania struktury krystalicznej, morfologii oraz rozmiarów otrzymanych drobin ujawniły znaczący wpływ rozdrabniania na własności strukturalne badanych próbek, co przekładać się może na ich własności magnetyczne.

6.5.4. Wpływ rozmiarowości na własności magnetyczne

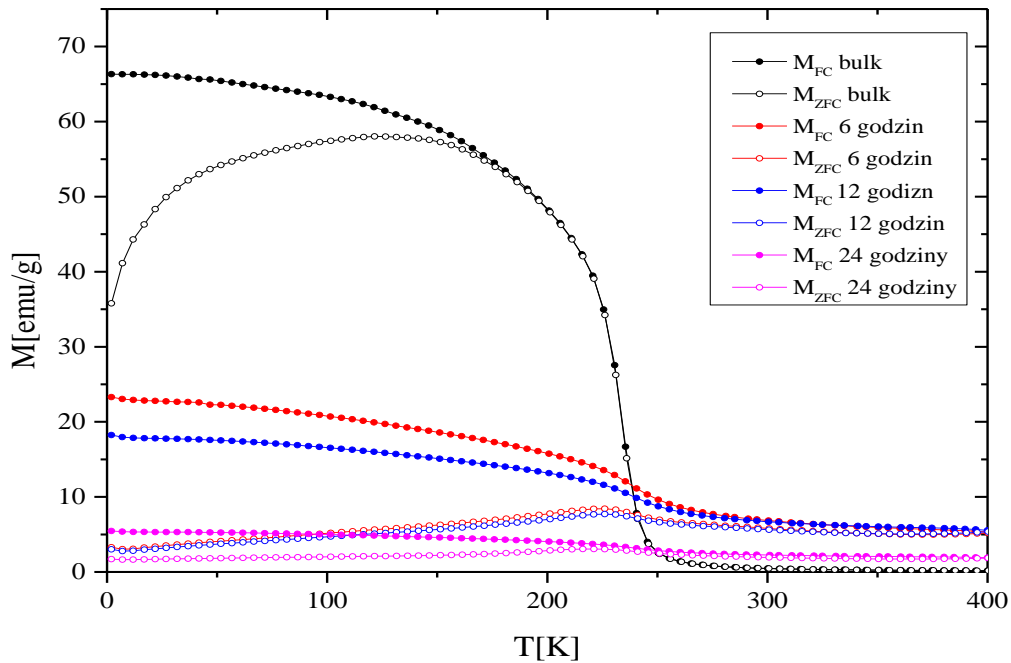


Próbki po 6, 12 i 24 godzinach mielenia zbadano pod względem magnetycznym za pomocą magnetometru SQUID. Wyznaczono krzywe termomagnetyczne $M_{FC}(T)$ oraz $M_{ZFC}(T)$ w polu magnetycznym $\mu_0 H = 0.1T$, na podstawie których wyznaczono temperatury magnetycznego przejścia fazowego jako minima dM_{FC}/dT oraz dM_{ZFC}/dT . Wyznaczono także histerezy magnetyczne w temperaturach $T = 2K, 25K, 100K$ i $300K$ w zmieniającym się polu magnetycznym od $-7T$ do $7T$ w celu sprawdzenia wpływu rozmiarowości na wartości namagnesowania nasycenia M_S , wartości pola koercji $\mu_0 H_C$, a także wartości namagnesowania resztkowego M_R . Wyznaczone zostały także krzywe magnetyzacji $M(\mu_0 H)$ w trybie izoterm, za pomocą których wyznaczono później wartości zmian entropii magnetycznej $-\Delta S[T, \mu_0 H]$ oraz parametry z nią powiązane: temperatury operacyjnej δT_{FWHM} , parametry transferu energii w zadanym oknie temperaturowym: RC oraz RCP . W oparciu o teorię skalowania wyznaczono krzywe uniwersalne dla badanych układów, które posłużyły do identyfikacji rodzaju przejścia fazowego.

Na rys. 153. przedstawiono przebiegi termomagnetyczne $M_{FC}(T)$ i $M_{ZFC}(T)$ związku litego, a także próbek rozdrobnionych po 6, 12 i 24 godzinach. Na podstawie otrzymanych krzywych wyznaczono wartości $M_{FC}(T = 2K)$, a także wartości temperatur magnetycznego przejścia fazowego T_C . Wszystkie otrzymane wyniki zebrano w tab. 36.

czas mielenia t	$M_{FC}(2K)[emu/g]$	$T_C[K]$	
		M_{FC}	M_{ZFC}
$t = 0$ godzin	66.5	235.6	235.1
$t = 6$ godzin	23.3	235.1	235.0
$t = 12$ godzin	18.2	240.1	240.1
$t = 24$ godziny	5.4	240.0	241.1

Tab. 36. Wartości magnetyzacji $M_{FC}(2K)$ i temperatur T_C uzyskane z trybów pomiarowych FC i ZFC dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$, mielonych przez 6, 12 i 24 godziny.



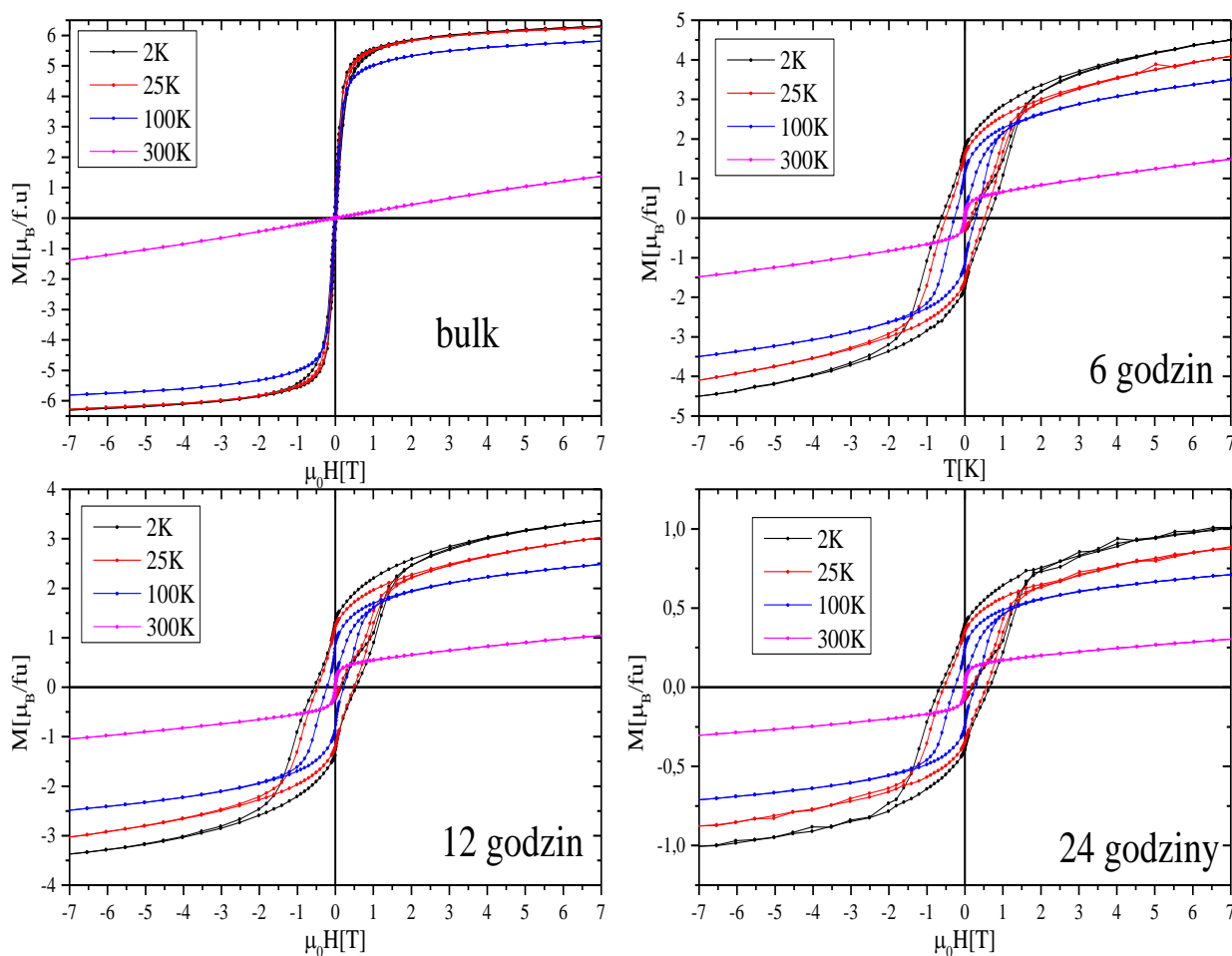
Rys. 153. Przebiegi termomagnetyczne $M_{FC}(T)$ i $M_{ZFC}(T)$ dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$ w postaci litej oraz po 6, 12 i 24 godzinach mielenia.

Jak wynika z rys. 153. zmiana rozmiarowości znacząco wpłynęła na przebiegi krzywych termomagnetycznych $M_{FC}(T)$ i $M_{ZFC}(T)$. Wraz ze wzrostem czasu mielenia zaobserwowano zmiany w kształtach przebiegów termomagnetycznych, a także zwiększanie się różnicy pomiędzy krzywymi $M_{FC}(T) - M_{ZFC}(T)$. Nastąpiło również obniżanie wartości $M_{FC}(T = 2K)$, co może być związane ze zmianą odległości pomiędzy drobinami magnetycznymi oraz zmianą czynnika demagnetyzacyjnego. O ile w przypadku próbek objętościowych zwiększająca się różnica pomiędzy $M_{FC}(T) - M_{ZFC}(T)$ związana być może z efektami domenowymi oraz nieporządkiem strukturalno-magnetycznym, o tyle w próbkach rozdrabnianych na efekt ten dodatkowo wpływa zmiana anizotropii badanych materiałów. Obrazowanie SEM ujawniło, że czas mielenia znacząco wpłynął na kształt badanych próbek, powodując powstanie tzw. nanopłatków (jeden z wymiarów posiada rozmiary nanometryczne). Płatki te nie posiadają równomiernych powierzchni oraz objętości. Wpływa to na własności magnetyczne poprzez zmiany anizotropii kształtu, powierzchni, jak również czynników demagnetyzacyjnych badanych próbek. Zauważyć można także, że rozdrabnianie badanego materiału spowodowało, że posiada on niezerową wartość magnetyzacji po przekroczeniu magnetycznej temperatury przejścia fazowego. Możliwym powodem tego zachowania jest wydzielenie się czystego Co bądź też Ni lub innej domieszki magnetycznej,

której nie zaobserwowano na dyfraktogramach rentgenowskich lub też powstanie dodatkowych oddziaływań magnetycznych.

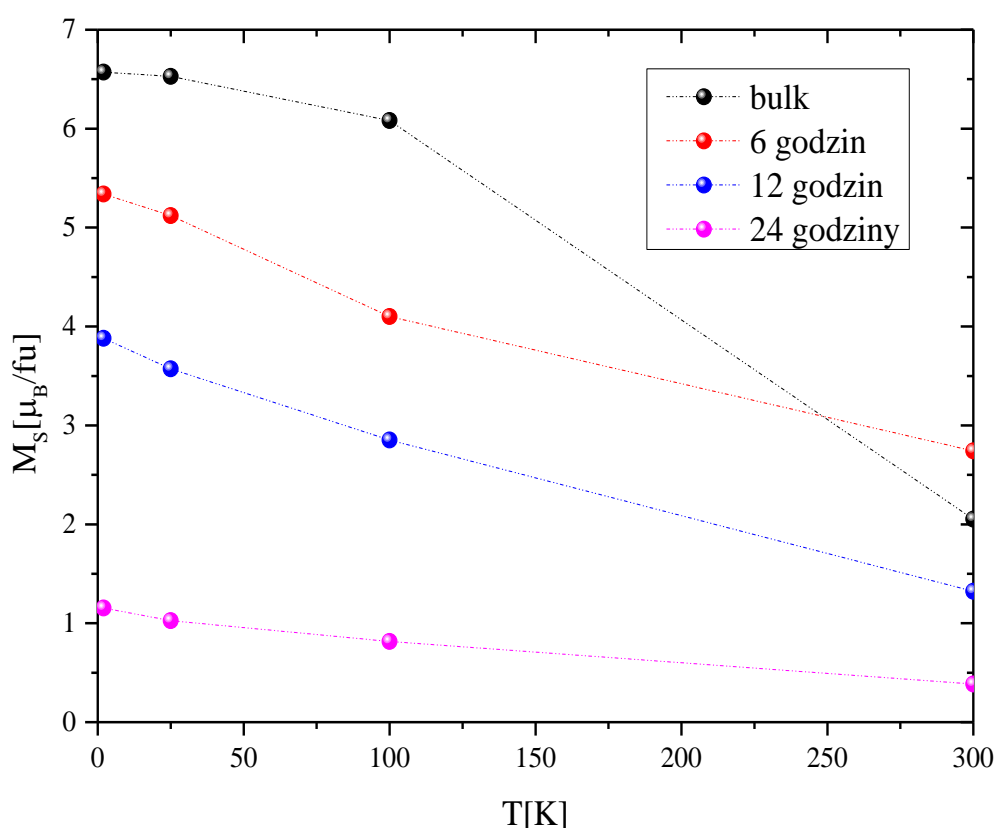
Wzrost czasu mielenia spowodował także przesunięcie temperatury uporządkowania magnetycznego T_C w kierunku wyższych temperatur dla próbek mielonych odpowiednio przez 12 i 24 godziny. Efekt ten związany jest być może ze zwiększeniem oddziaływań magnetycznych bądź też powstaniem dodatkowych oddziaływań magnetycznych pomiędzy drobinami magnetycznymi.

Na rys. 154. przedstawiono przebiegi histerez magnetycznych próbki litej oraz próbek mielonych. Zauważyć można, że zmiana rozmiarowości w istotny sposób wpłynęła na przebiegi histerez magnetycznych $M = M(\mu_0 H)$ (rys. 154.).



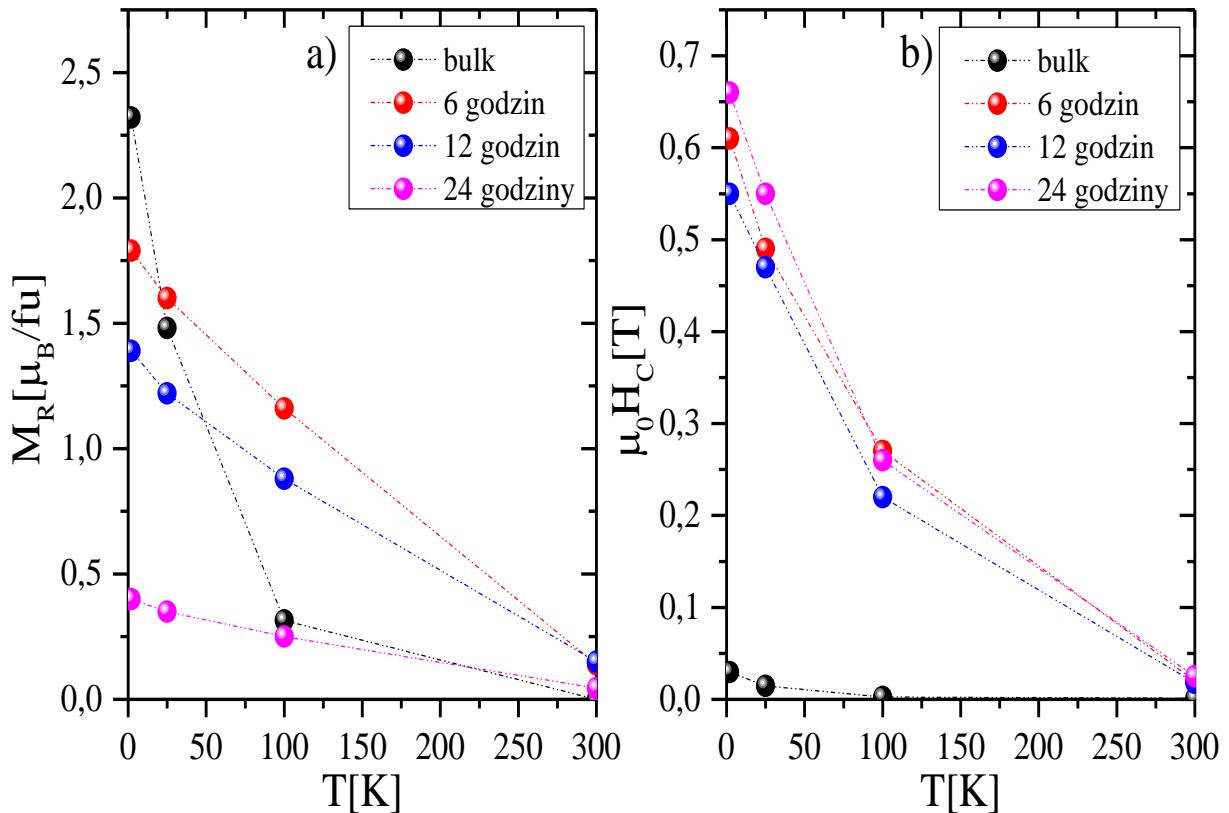
Rys. 154. Histerezy magnetyczne związku $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$ po różnych czasach rozdrabniania.

W stosunku do próbki litej wzrastający czas rozdrabniania mechanicznego spowodował zmniejszenie namagnesowania nasycenia M_S (rys. 155.), monotoniczny spadek wartości namagnesowania resztkowego M_R (rys. 156.a)) oraz niemonotoniczny wzrost wartości pola koercji $\mu_0 H_C$ (rys. 156.b)). Ponadto w $T = 300K$ zaobserwowano pojawienie się histerezy magnetycznej dla każdej mielonej próbki, podczas gdy dla materiału litego obserwuje się liniowe zmiany charakterystyczne dla zachowania paramagnetycznego. Kolejną widoczną zmianą jest deformacja pętli histerez magnetycznych dla materiału rozdrabnianego, co sugeruje wydzielenie się faz o różnej twardości magnetycznej (zjawisko BIAS).



Rys. 155. Zmiany wartości namagnesowania nasycenia wraz ze wzrostem czasu rozdrabniania dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$.

Obniżanie się wartości namagnesowania nasycenia związane być może jest ze wzrostem odległości pomiędzy drobinami magnetycznymi, zmianami czynnika demagnetyzacyjnego bądź też charakteru oddziaływań magnetycznych.

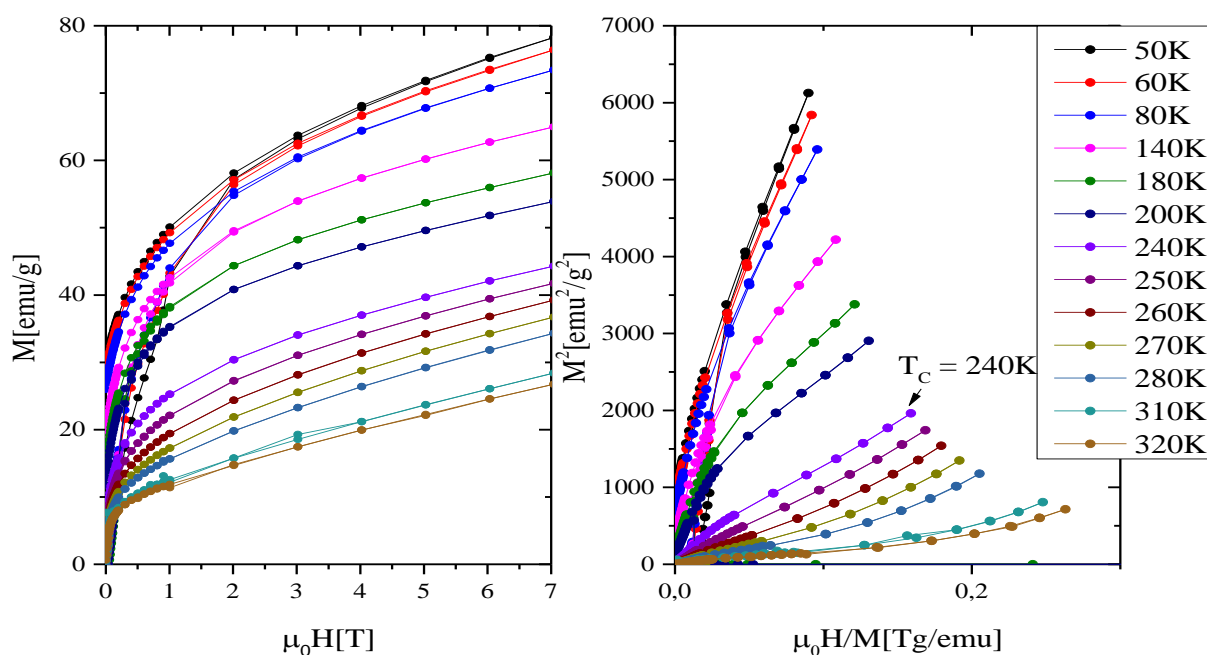


Rys. 156. Zmiany wartości a) namagnesowania resztkowego M_R b) pola koercji $\mu_0 H$ ze wzrostem czasu rozdrabniania dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$.

Spadek wartości namagnesowania resztkowego M_R wraz ze wzrostem czasu rozdrabniania związany być może jest ze zmianą odległości pomiędzy drobinami magnetycznymi bądź też powstaniem dodatkowego nieporządku strukturalnego.

Niemonotoniczny wzrost wartości pól koercji $\mu_0 H$ wraz ze zwiększeniem czasu rozdrabniania związany jest prawdopodobnie ze wspomnianą wcześniej zmianą anizotropii badanych układów. Warto zauważyć także, że zmianom ulegać mogą same oddziaływania pomiędzy drobinami. Ponadto zmiana kształtów oraz powierzchni badanych drobin magnetycznych mogła wpłynąć na procesy domenowe w nich zachodzące. Z tego powodu trudno jednoznacznie wskazać przyczynę zmian wartości pól koercji $\mu_0 H$ badanych układów. Najbardziej prawdopodobną przyczyną są przyczynki pochodzące od zmian zachodzących w anizotropii badanych materiałów bądź też nałożenie się kilku różnych czynników.

Na rys. 157. przedstawiono izotermy magnetyczne wraz z krzywymi Arrotta dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$ dla związku rozdrabnianego przez okres 6 godzin (pozostałe wyniki: aneks 1.).

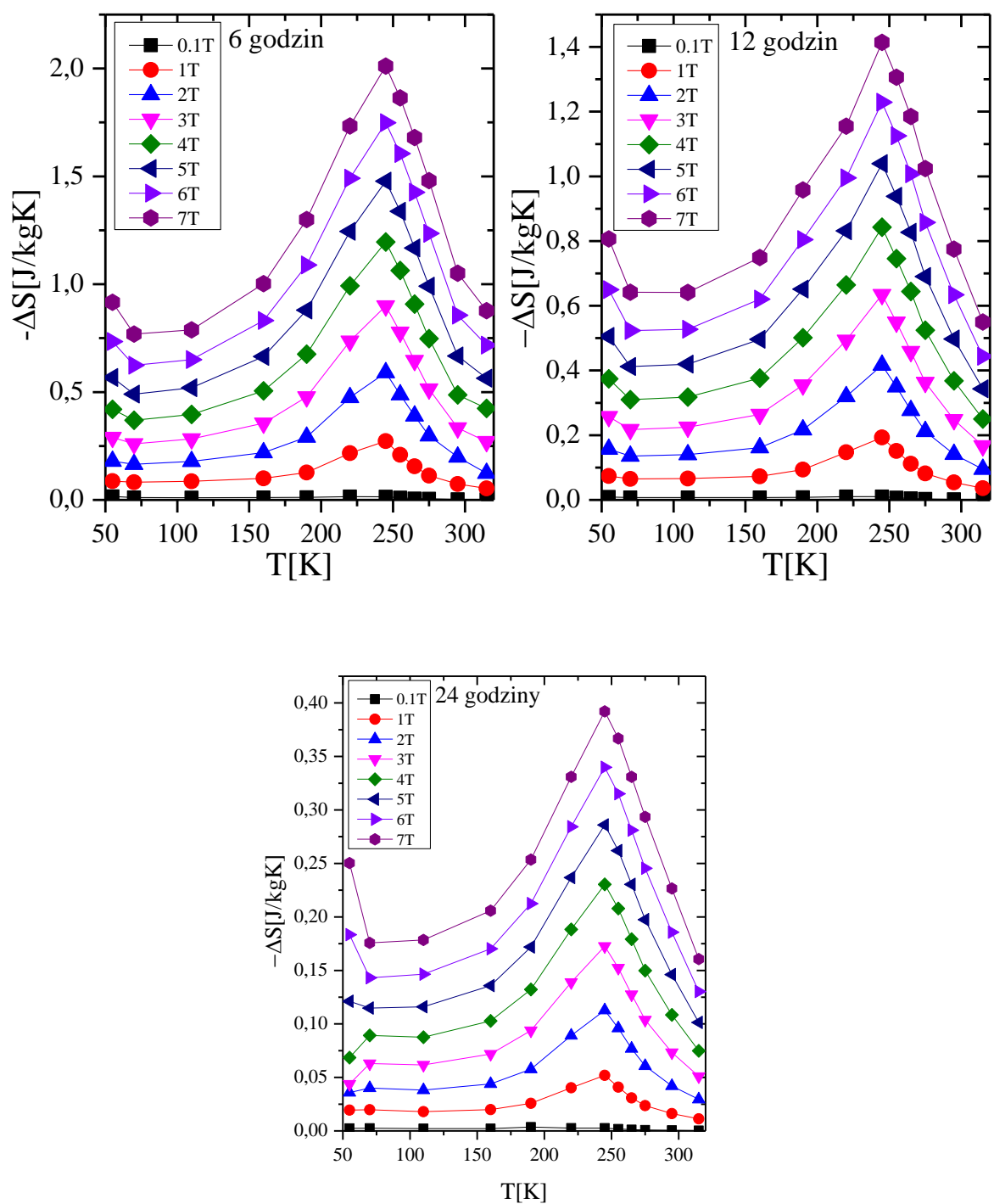


Rys. 157. Izotermy magnetyczne oraz krzywe Arrotta dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$ po 6 godzinach rozdrabniania.

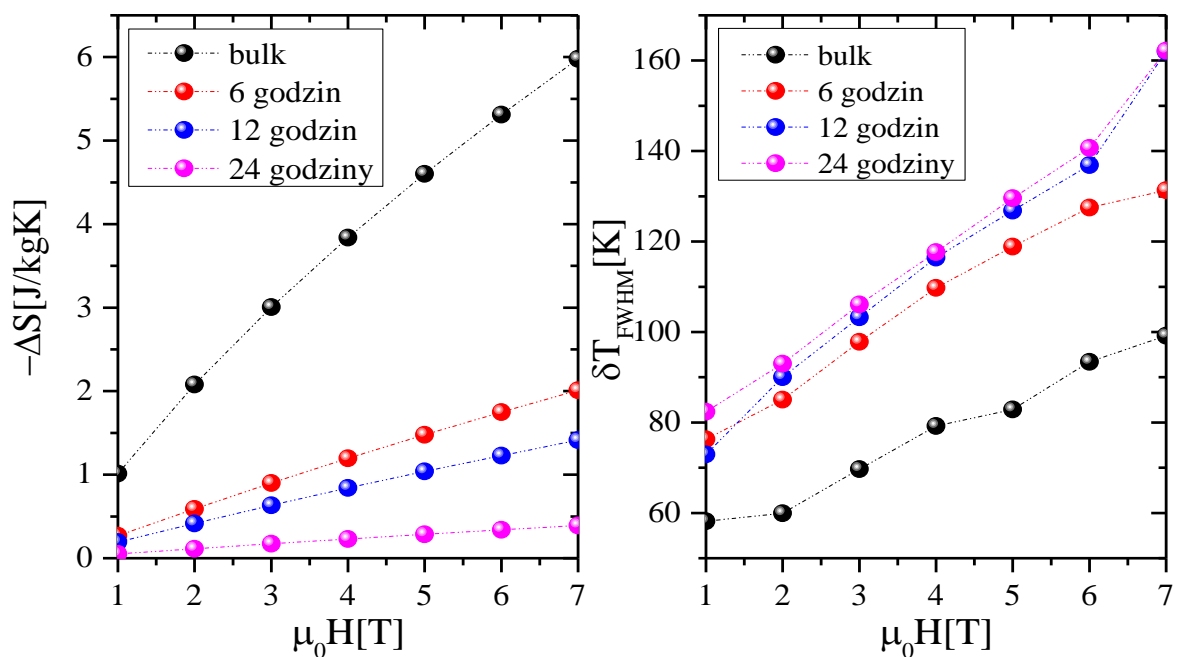
Na podstawie wyznaczonych izoterm, w oparciu o relację (31) wyznaczono wartości zmian entropii magnetycznej dla przebadanych układów, które zestawiono na rys. 158.

Wzrost czasu rozdrabniania spowodował obniżenie wartości zmian entropii magnetycznej wraz z jednoczesnym poszerzeniem się zakresu temperatury operacyjnej δT_{FWHM} (rys. 159).

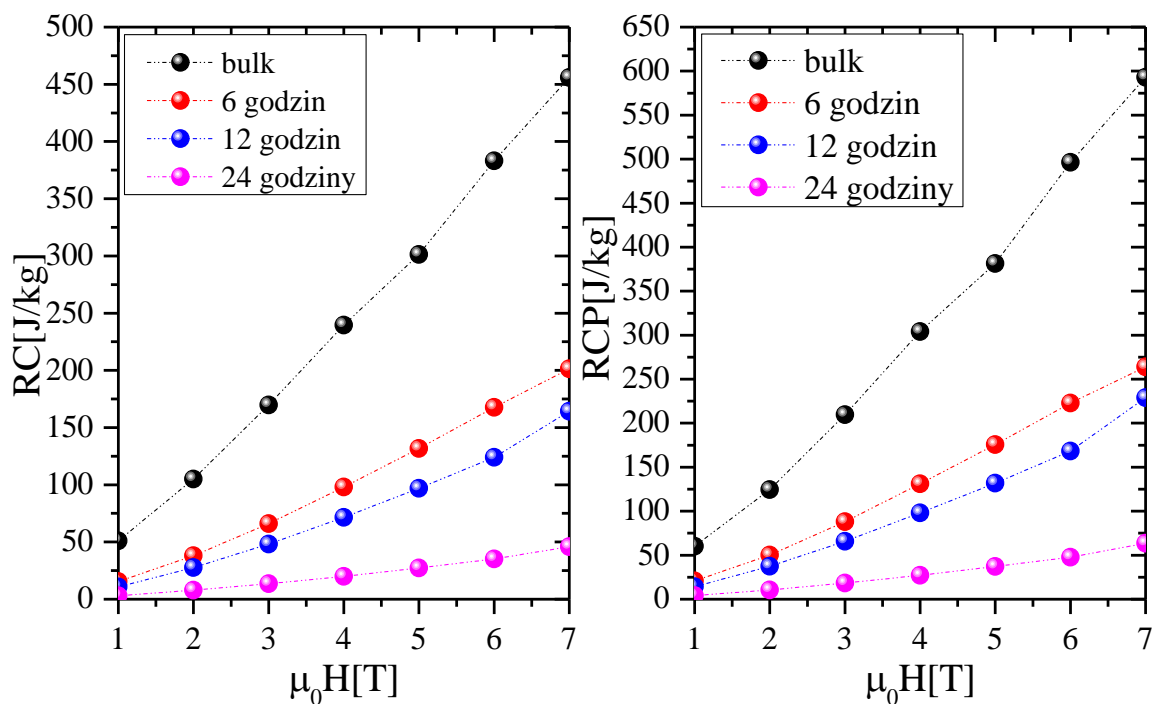
Obniżenie się wartości zmian entropii magnetycznej w tym wypadku związane jest z obniżeniem się wartości zmian namagnesowania w funkcji temperatury, a także ze wzrostem wartości pól koercji $\mu_0 H_C$ będących miarą strat magnetycznych. Warto tutaj zauważyć, że wzrost nieporządku magnetycznego, a także zmiany morfologii badanych materiałów wpłynęły najprawdopodobniej na wzrost zakresu temperatury operacyjnej δT_{FWHM} . Pomimo znaczącego wzrostu wartości temperatury operacyjnej δT_{FWHM} duże obniżenie się wartości zmian entropii magnetycznej przyczyniło się bezpośrednio do obniżenia się wartości parametrów RC , a także RCP badanych materiałów (rys.160).



Rys. 158. Zmian entropii magnetycznej $-\Delta S$ dla związku $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}N_{0.10})_2$ po różnych czasach rozdrabniania.



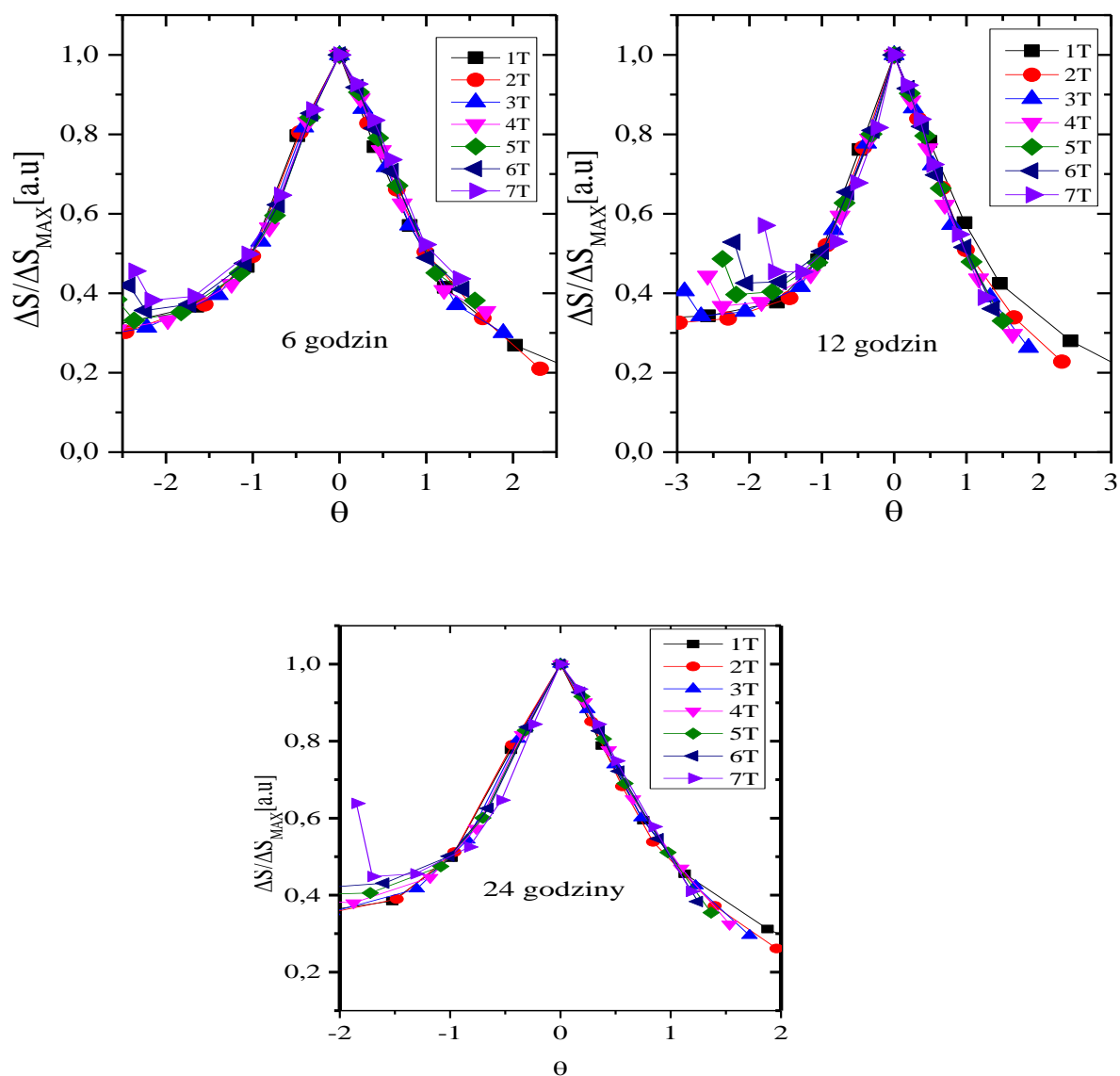
Rys. 159. Zmiany wartości zmian entropii magnetycznej $-\Delta S$ oraz temperatury operacyjnej δT_{FWHM} w funkcji czasu rozdrabniania dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$.



Rys. 160. Zmiany parametrów RC oraz RCP dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$ dla różnych czasów rozdrabniania.

Na rys. 161. przedstawiono krzywe uniwersalne dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$ dla różnych czasów rozdrabniania uzyskane na podstawie teorii skalowania i równania (39, 40).

Wszystkie krzywe zmian entropii magnetycznej dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$ zbiegają się do jednej krzywej uniwersalnej, co świadczy o tym, że w badanych układach zachodzi przejście fazowe drugiego rodzaju. W zakresie niskich temperatur zaobserwować można rozchodzenie się krzywych uniwersalnych, co spowodowane jest najprawdopodobniej obecnością niskotemperaturowej obcej fazy magnetycznej oraz dużym nieporządkiem magnetycznym związanym ze skomplikowanym charakterem oddziaływań zachodzących pomiędzy drobinami magnetycznymi.

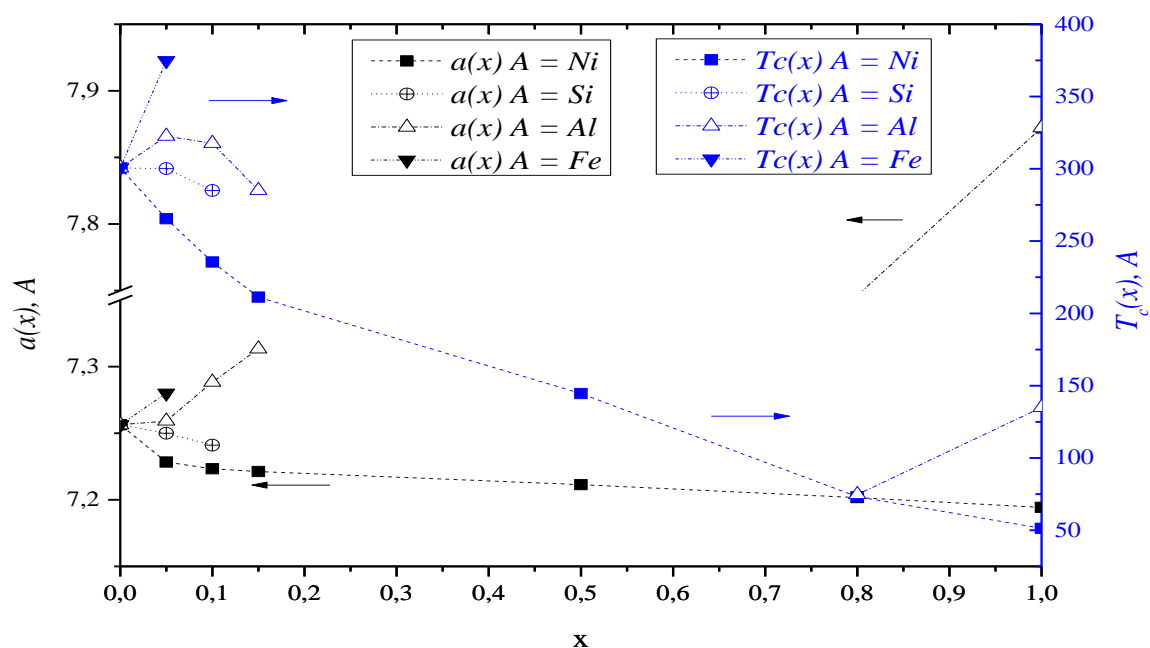


Rys. 161. Krzywe uniwersalne związku $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$ dla różnych czasów rozdrabniania.

7. Podsumowanie zbiorcze badań, analiza oraz wnioski.

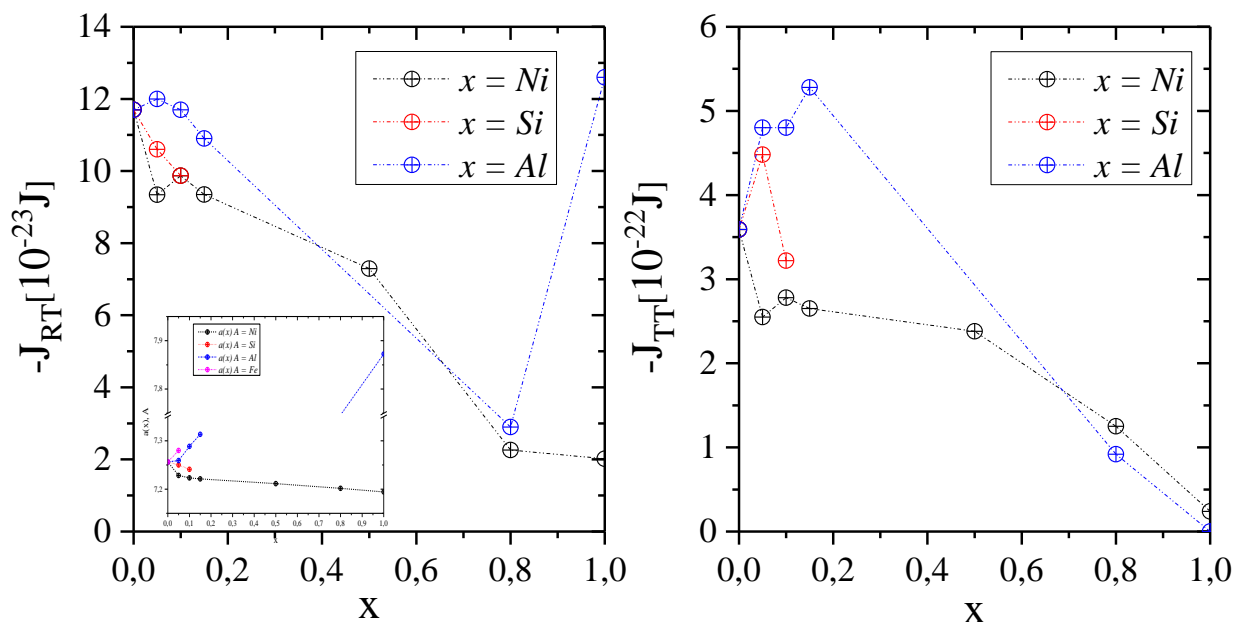
W niniejszej rozprawie doktorskiej zbadano wpływ modyfikacji chemicznej w postaci podstawiania atomów *Co* przez inne pierwiastki, takie jak: *Ni*, *Al*, *Si* oraz *Fe* na własności strukturalne, elektronowe oraz magnetyczne. Ponadto zbadano własności oporu właściwego związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$ i $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$, a także wpływ rozdrabniania mechanicznego na własności strukturalne oraz magnetyczne związku $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że modyfikacja chemiczna w podsioci 3d znacząco wpłynęła na wszystkie wymienione wcześniej własności. W przypadku struktury krystalicznej wyżej wspomniana modyfikacja chemiczna spowodowała, że strukturę *C15* udało się uzyskać w ograniczonym zakresie stężeń *x*, innym dla każdego rodzaju podstawnika. W szeregu niklowym zaobserwowano powstawanie pożądanych związków w całym zakresie stężeń, natomiast próbka $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Ni_2$ wykryształizowała w nadstrukturze *C15* (*F43m*), a spowodowane jest to najprawdopodobniej wydzieleniem się dużej ilości domieszki tlenku Tb_2O_3 oraz wakansami powstałymi w podsioci ziemi rzadkiej. W przypadku podstawiania *Co* przez *Si* uzyskano pożądaną strukturę *C15* jedynie dla stężeń $x \leq 0.10$, gdyż po przekroczeniu tej wartości powstawały próbki niejednorodne (wielofazowe). W przypadku szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$ próbka z $x = 0.50$ wykryształizowała w strukturze heksagonalnej nienależącej do faz Lavesa, przez co nie poddana została ona analizie. Z powodu dużych temperatur T_C w przypadku szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Fe_x)_2$ wytworzono tylko próbkę z $x = 0.05$ w celach porównawczych. Domieszkowanie podsioci *Co* innymi pierwiastkami wpłynęło w różnym stopniu na zmiany parametrów sieciowych $a(x)$ wszystkich badanych związków, a także na zmiany temperatur uporządkowania magnetycznego $T_C(x)$. Zmiany te przedstawiono na rys. 162.



Rys. 162. Zmiany $a(x)$, $T_c(x)$ dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}M_x)_2$, gdzie $M = Ni, Si, Al, Fe$.

Podstawianie Co/A spowodowało także zmiany własności oddziaływań wymiennych. Na rys. 163. przedstawiono zmiany wartości całek wymiany $J_{RT}(x)$ oraz $J_{TT}(x)$ w zależności od rodzaju pierwiastka oraz jego stężenia.



Rys. 163. Zmiany $J_{RT}(x)$ oraz $J_{TT}(x)$ w układach $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}M_x)_2$, gdzie $M = Ni, Si, Al$.

W szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$ zwiększenie koncentracji Ni spowodowało zmniejszenie się parametru sieciowego. Prawo Vegarda spełnione jest w zakresie stężeń od $x = 0.05$ do $x = 1.00$. Wraz ze zmniejszaniem się $a(x)$ zaobserwowano spadek wartości $T_C(x)$ oraz wartości poszczególnych oddziaływań wymiennych $J_{RT}(x)$ i $J_{TT}(x)$. Przy zmniejszaniu się $a(x)$ można by spodziewać się wzrostu oddziaływań wymiennych $3d - 3d$ wskutek zbliżania i przekrywania się orbitali $3d$, tymczasem jak wynika z rys. 163. obserwuje się ich obniżanie. Wynika z tego, że wartość (siła) oddziaływań wymiennych uzależniona jest nie tylko od odległości międzyatomowych, lecz także od rodzaju pierwiastków wchodzących w skład oddziałujących ze sobą podsieci. Z punktu widzenia struktury elektronowej Ni wykazuje duże podobieństwo do Co oraz Fe , w przeciwieństwie do Al oraz Si (brak elektronów tworzących pasmo $3d$). Obserwowane różnice w strukturze elektronowej w pobliżu poziomu Fermiego są być może dodatkowym czynnikiem modyfikującym oddziaływania wymienne.

W związkach $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Si_x)_2$ domieszkowanie podsieci $3d$ Co przez Si powoduje niewielkie zmiany parametru sieciowego w przypadku $x = 0.05$, natomiast dla $x = 0.10$ jego niewielkie obniżenie w stosunku do związku bazowego. Zauważyć można korelację pomiędzy zmianami parametrów $a(x)$ oraz $T_C(x)$ (jak pokazano na rys. 162). Niewielkie zmiany parametru komórki elementarnej dla $x = 0.05$ idą w parze prawie z niezmienną temperaturą T_C , natomiast w obu próbkach następuje obniżenie oddziaływań wymiennych J_{RT} . Wynik ten można odnieść do struktury elektronowej, gdzie dla domieszki $x = 0.05$ zaobserwowano niewielki wzrost intensywności stanów na krawędzi Fermiego, co przekładać się może na ogólny wzrost gęstości stanów. Otrzymane rezultaty w przypadku związków domieszkowanych Al oraz Si wygodnie jest interpretować w ramach modelu sd , a także relacji (42) [54], która wyrażała się poprzez:

$$T_C = x I_{fd}^2 (g_J - 1)^2 J (J + 1) \chi_d \frac{N_i \mu_B^2}{3k_B} + \frac{I_{ff} N_i (g_J - 1)^2 J (J + 1)}{3k_B} \mu_B^2$$

gdzie x to koncentracja ziemi rzadkiej, natomiast I_{fd} oraz I_{ff} są proporcjonalne do oddziaływań wymiennych (całek wymiany J_{RT} oraz J_{RR}). Wyraz χ_d w pierwszym członie powyższego wzoru proporcjonalny jest do gęstości stanów na krawędzi Fermiego. Drugi człon ze stałymi I_{ff} nie odgrywa większej roli, gdyż oddziaływania $4f - 4f$ w przebadanych związkach są w zdecydowanej mierze stałe (ta sama ilość ziem rzadkich). Warto tutaj zauważyć także, że stała oddziaływań J_{RT} występuje w drugiej potęgce. W przypadku próbki z $x = 0.05$ badania XPS wykazały wzrost intensywności stanów na krawędzi Fermiego przy jednoczesnym

spadku oddziaływań wymiennych J_{RT} . W myśl powyższej relacji być może doszło do wzajemnej kompensacji iloczynu J_{RT}^2 oraz χ_d , co tłumaczyłoby brak zmian w wartości temperatury T_C , podczas gdy dla $x = 0.10$ odnotowano spadek oddziaływań wymiennych J_{RT} oraz niewielki wzrost intensywności stanów. W tym wypadku znaczne obniżenie się J_{RT} w porównaniu z próbką bazową oraz niewielki wzrost intensywności na krawędzi Fermiego (reprezentujący oddziaływania wymienne $3d - 3d$, χ_d) mogły zaważyć na tym, że zaobserwowano obniżenie się temperatury T_C .

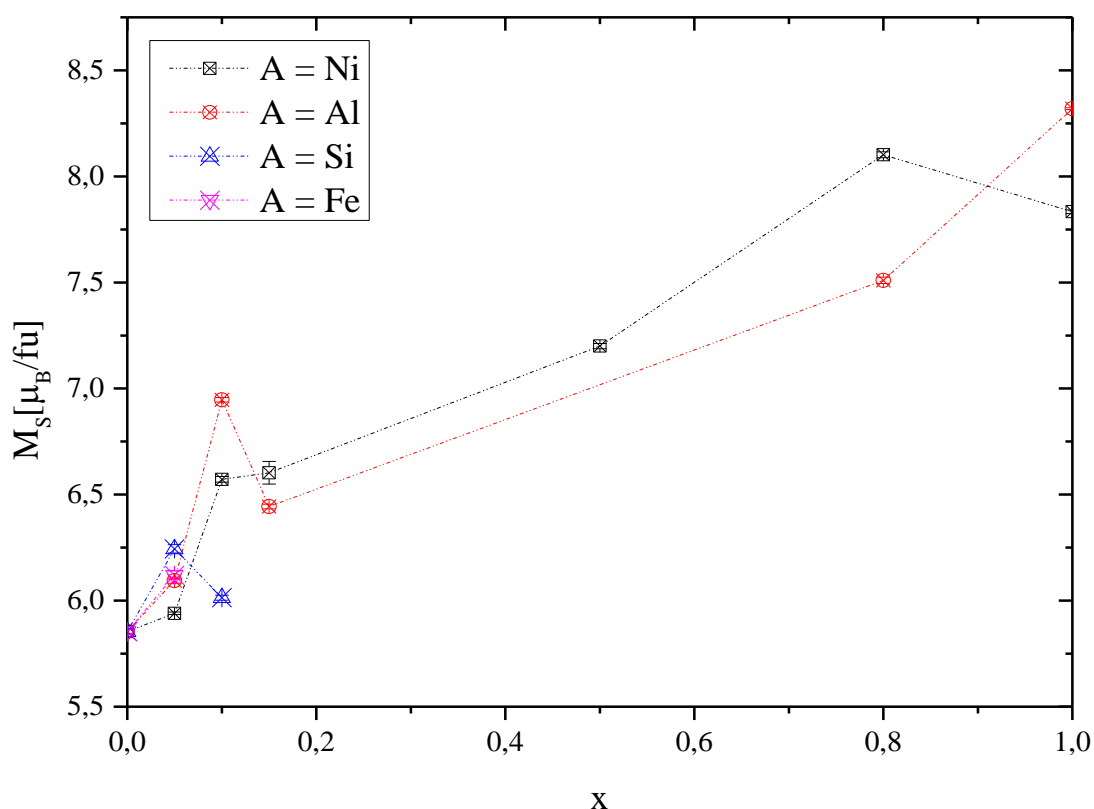
W związkach $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$ wraz ze wzrostem x rośnie $a(x)$ oraz początkowo wzrasta temperatura T_C do największej odnotowanej wartości dla $x = 0.05$. W przypadku zmiany stężeń od $x = 0.05$ do $x = 1.00$ odnotowano liniowe zmiany $a(x)$. W układach $Tb(Co_{1-x}Al_x)_2$ zaobserwowano wzrost temperatury T_C , z tym że do wartości $x = 0.15$. Duce wraz ze współpracownikami [56] wykazał, że wzrost T_C powiązany jest z efektami objętościowymi i następuje wraz ze wzrostem parametru komórki elementarnej $a(x)$ do wartości ok. $a = 7.27\text{\AA}$, a następnie po jej przekroczeniu maleje. Najprawdopodobniej analogiczna sytuacja zachodzi dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$, gdzie dla $x = 0.05$ odnotowano wartość $a(x=0.05) = 7.26\text{\AA}$, natomiast dla $x > 0.10$ $a(x) > 7.28\text{\AA}$. Badania XPS wykazały hybrydyzację stanów $3p - 3d$ oraz wzrost intensywności stanów na krawędzi Fermiego dla zakresu stężeń $x = 0.00 - 0.15$ i późniejszy ich spadek, a zmiany te korelują ze zmianami oddziaływań wymiennych w podsięci $3d$ (J_{TT}). W przypadku oddziaływań $4f - 3d$ (J_{RT}) zaobserwowano korelację ze zmianami $T_C(x)$. Dla $x = 0.05$ oddziaływania te wzrastają w porównaniu z próbką bazową, a następnie maleją do $x = 0.80$. Dla $x = 1.00$ zaobserwowano ich wzrost w stosunku do próbki poprzedniej, ale zmiany te są spowodowane tym, że próbka z $x = 1.00$ nie uległa całkowitemu namagnesowaniu. Domieszkowanie jest w stanie znacząco zmodyfikować strukturę elektronową badanych związków, co przekłada się na charakter oddziaływań wymiennych. W modelu sd obliczenia struktury elektronowej dla $Y(Co_{1-x}Al_x)_2$ przeprowadzone przez Aokiego i Yamadę [100] wykazały, że niewielkie domieszkowanie Al do pewnej wartości krytycznej x_{cr} przeważnie równej ok. $x_{cr} = 0.20$ spowodować może wzrost gęstości stanów poprzez przesunięcie poziomu Fermiego w kierunku niższych energii. Być może podobna sytuacja zachodzi dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$. Podobnie jak w dwóch pozostałych przypadkach wnioskować można, że o zachowaniu T_C decydują tutaj głównie oddziaływania wymienne J_{RT} .

Domieszkowanie żelazem ($Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Fe_{0.05})_2$) spowodowało wzrost parametru komórki elementarnej do wartości 7.278\AA , a także wzrost wartości T_C . Z powodu dużej wartości T_C tego związku nie zdołano wyznaczyć charakteru zmian oddziaływań wymiennych

poprzez określenie J_{RT} oraz J_{TT} . Być może w tym przypadku następuje wzrost oddziaływań wymiennych.

Powyższe wyniki wskazują na pewne powiązanie charakteru struktury elektronowej (zmiany oddziaływań $4f - 3d$ oraz $3d - 3d$) z wartościami temperatury uporządkowania magnetycznego T_C . Charakter tych oddziaływań w głównej mierze zależy od rodzaju domieszki, a także najprawdopodobniej od jej indywidualnej struktury elektronowej. Powyższa analiza posiada charakter głównie jakościowy, gdyż intensywność stanów wyznaczona z XPS nie jest tożsama z gęstością stanów.

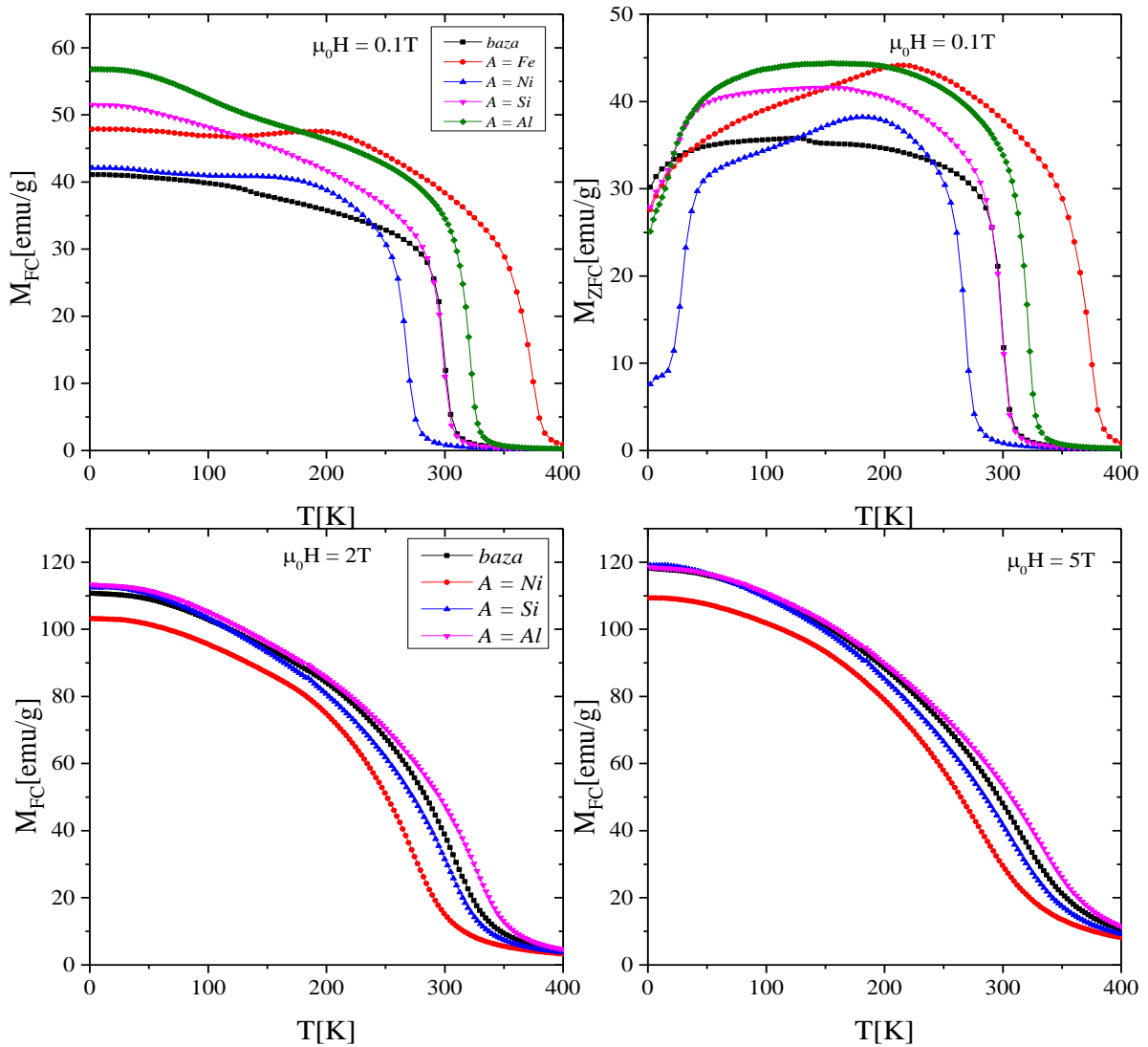
Oprócz zaobserwowanych zmian temperatur uporządkowania magnetycznego T_C zmianą uległy namagnesowania nasycenia M_S , kształty przebiegów krzywych termomagnetycznych, a także zmiany entropii magnetycznych oraz parametrów z nimi powiązanych. Na rys. 164. przedstawiono namagnesowania nasycenia przebadanych układów $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}M_x)_2$ uzyskane z krzywych histerez magnetycznych w $T = 2K$.



Rys. 164. Namagnesowania nasycenia $M_S(x)$ w funkcji koncentracji dla związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}M_x)_2$, gdzie $M = Ni, Si, Al, Fe$.

We wszystkich przebadanych związkach poza $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Ni_2$, $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Si_{0.10})_2$, a także $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Al_{0.10})_2$, wraz ze zwiększaniem stężenia domieszek rosną monotonicznie wartości namagnesowania nasycenia $M_S(x)$. Efekt ten można wyjaśnić zmniejszaniem się ilości momentów magnetycznych w podsięci $3d$ ulokowanych antyrównolegle względem podsięci ziemi rzadkiej (rozrzedza się podsięć $3d$ pierwiastkami niemagnetycznymi Ni , Si , Al oraz niewielką ilością Fe). We wyżej wymienionych związkach odstępstwa od monotonicznego wzrostu $M_S(x)$ spowodowane być mogą pewnym udziałem niepożądanych faz magnetycznych, które zostały w nich zaobserwowane.

Aby porównać w jaki sposób 5% domieszkowanie w $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}A_x)_2$ wpłynęło na przebiegi krzywych termomagnetycznych zestawiono je na rys. 165.



Rys. 165. Zmiany przebiegów termomagnetycznych dla badanych układów $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}A_x)_2$, gdzie $A = Fe, Ni, Si, Al$, z $x = 0.05$.

Zauważyć można, że rodzaj podstawianego pierwiastka wpłynął na wartość namagnesowania M_{FC} w zakresie niskich temperatur, jak również na wartości temperatur uporządkowania magnetycznego T_C oraz na kształt przebiegów termomagnetycznych. Pomijając próbkę z 5% Ni , w której zachodzi efekt BIAS, w przypadku pierwiastków niemagnetycznych zaobserwowano wzrost wartości M_{FC} . Fakt ten dodatkowo potwierdza przyjęte założenie o antyrównoległej orientacji momentów magnetycznych w podsięciach ziemi rzadkiej R oraz podsięci $3d$ T . Z przebiegów M_{ZFC} widać, że zachodzą różnice w tych przebiegach w przypadku różnych podstawników. Różnice te spowodowane są najprawdopodobniej efektami domenowymi, charakterystycznymi dla danego pierwiastka.

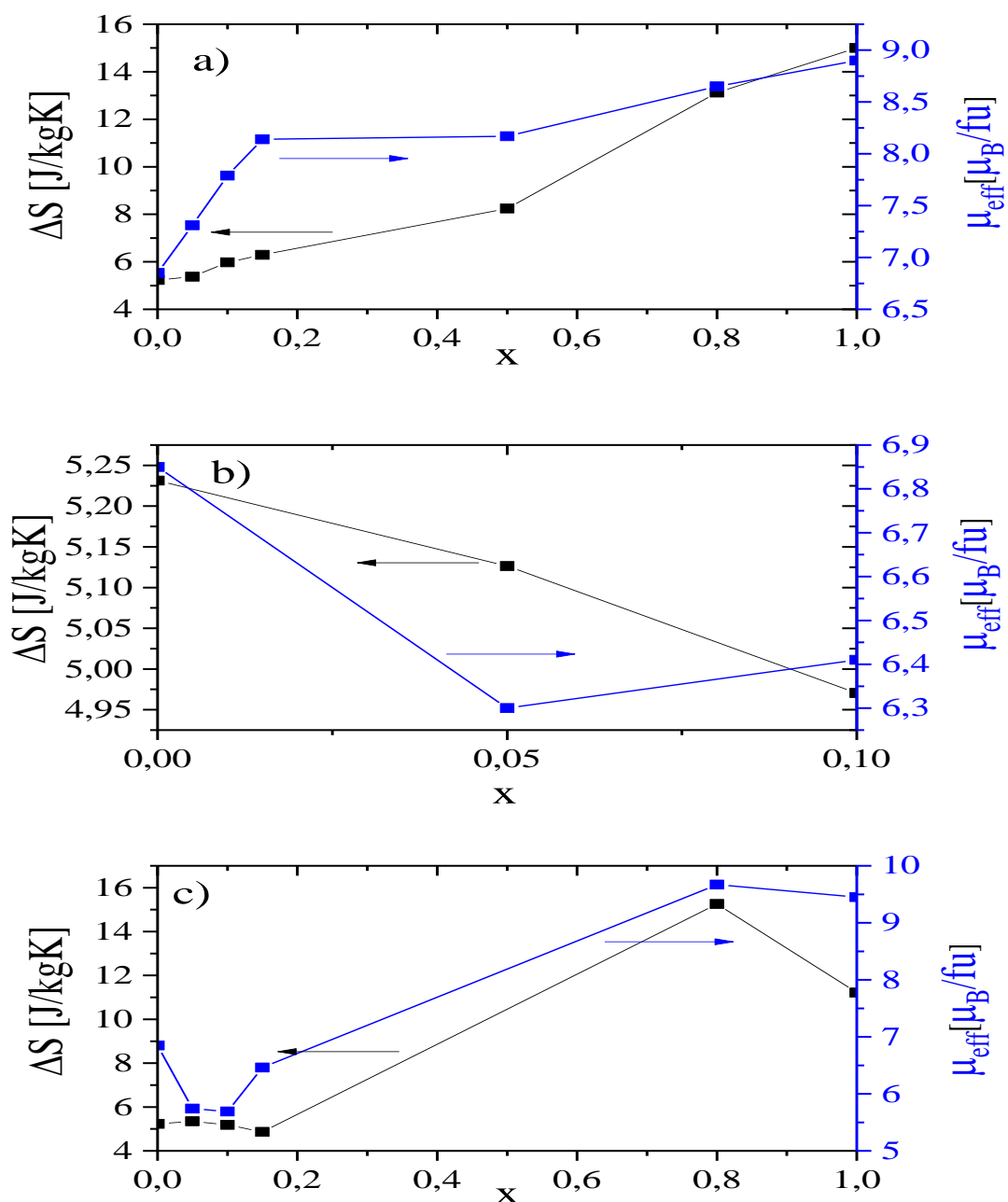
W przypadku zmian entropii magnetycznej (ΔS) zauważono, że prawie we wszystkich badanych próbkach maksymalne jej zmiany ΔS_{MAX} zachodzą w T_C bądź bezpośrednio w jej pobliżu. Związane to jest z tym, że wartości ΔS wyznaczone są z relacji Maxwella (31) zawierającej człon $(\partial M / \partial T)_{\mu_0 H}$, którego maksymalne zmiany zachodzą w tej temperaturze. Wyjątek stanowił związek $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.20}Al_{0.80})_2$, gdzie dla pól magnetycznych $\mu_0 H = 1T, 2T, 3T$ zmiany ΔS_{MAX} zachodzą kilka stopni poniżej T_C . Charakter zmian $\Delta S_{MAX}(x)$ zgodny jest z relacją (40), która wyrażona jest poprzez:

$$\Delta S(T, \mu_0 H) = -\frac{1}{2} \frac{C_{CW} (\Delta \mu_0 H)^2}{(T - T_C)^2}$$

gdzie C_{CW} to stała Curie-Weissa, $\Delta \mu_0 H$ – zmiana pola magnetycznego (w tym przypadku pole zmienia się od zera do $\mu_0 H$), T_C – temperatura Curie. Równanie to opisuje zmiany entropii magnetycznej powyżej temperatury T_C . Stała C_{CW} związana jest z momentem efektywnym relacją: $\mu_{eff} = 2.83 \sqrt{C_{CW}}$. Uwzględniając fakt, że w przypadku relacji Maxwella otrzymuje się wartości $\Delta S(T, \mu_0 H)$ z dokładnością do ok. 10%, przebadane związki $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}A_x)_2$ z $A = Ni, Si, Al$ w sposób zadowalający spełniają powyższą relację, co zostało zilustrowane na rys. 166.

Wraz ze zmianami entropii magnetycznej związany jest parametr δT_{FWHM} , za pomocą którego definiowane są parametry charakteryzujące efekt magnetokaloryczny: RC i RCP . Odnotowano, że wraz ze wzrostem domieszki różnych pierwiastków w podsić $3d$ Co zmieniają się wartości temperatur operacyjnych $\delta T_{FWHM}(x)$. Zmiany te zależne są od rodzaju pierwiastka, a także od wartości przykładanego zewnętrznego pola magnetycznego. Wzrost $\delta T_{FWHM}(x)$ trudno wyjaśnić w sposób jednoznaczny, gdyż najprawdopodobniej na

wyżej wymienione zmiany nakłada się wiele różnych czynników. Po pierwsze, wraz ze wzrostem zewnętrznego pola magnetycznego $\mu_0 H$ rozmyciu ulega przejście magnetyczne, objawiające się zmianą krzywizny krzywej termomagnetycznej w okolicy temperatury magnetycznego przejścia fazowego T_C , co w myśl relacji (31) spowodować może poszerzenie się $\Delta S(\mu_0 H)$ w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego. Zmiany tego typu zostały zaobserwowane w przebadanych związkach.



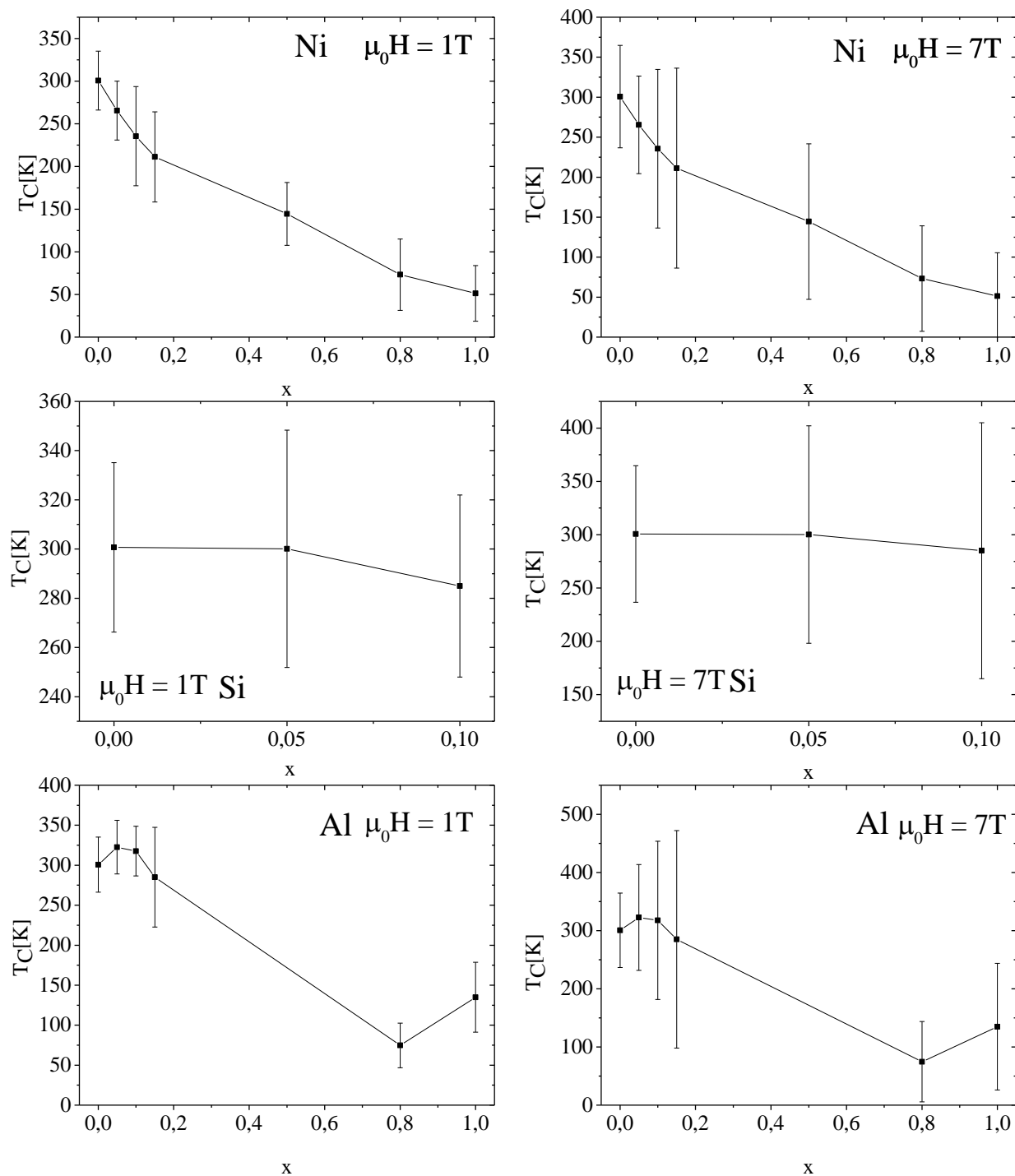
Rys. 166. Zmiany $\Delta S_{MAX}(x)$ dla pola $\mu_0 H = 7T$ oraz $\mu_{eff}(x)$ w funkcji koncentracji dla: a) $A = Ni$, b) $A = Si$, c) $A = Al$.

Po drugie niektórzy autorzy [59, 60, 97] wiążą wzrost tego parametru z nieporządkiem magnetycznym podsieci ziemi rzadkiej. Dodatkowo na wzrost δT_{FWHM} wpływa pewien nieporządek magnetyczny podsieci $3d$ (w próbkach z dużą ilością Co i Ni), gdyż według teorii pola molekularnego, pole efektywne stabilizujące podsieć $3d$ zależy od magnetyzacji podsieci ziemi rzadkiej oraz stałej sprzężenia $n_{RCO_2}: B_{eff}^{Co} = n_{RCO_2} M_R$. Zakładając stałą wartość magnetyzacji M_R oraz uwzględniając otrzymane z dopasowania całki wymiany zauważyć można, że wartość pola efektywnego stabilizującego podsieć $3d$ Co maleje. Jednocześnie zaobserwowano spadek δT_{FWHM} dla próbek z mniejszą ilością Co , co być może związane jest z mniejszą niestabilnością podsieci $3d$ (jest mniej metastabilnego Co). Kolejnym czynnikiem mogącym odgrywać pewną rolę w zmianach δT_{FWHM} jest nieporządek strukturalny. Porównując otrzymane rezultaty z wynikami rentgenowskimi i pętlami histerezy magnetycznej, zauważyć można pewną korelację, a mianowicie duże wartości δT_{FWHM} są charakterystyczne dla próbek z dużym czynnikiem temperaturowym $B[A^2]$, a także w znacznej mierze pokrywają się ze zmianami pól koercji (które zależą od stałych anizotropii i do pewnego poziomu od nieporządku strukturalnego).

Zmiany wartości $\delta T_{FWHM}(x)$ w znaczący sposób wpłynęły na wartości parametrów $RC(x)$ i $RCP(x)$. Już niewielkie ilości podstawników Ni oraz Al do wartości $x = 0.15$ spowodowały znaczący wzrost parametrów δT_{FWHM} , których wartości bezpośrednio przełożyły się na wyżej wymienione parametry, powodując znaczący wzrost transferu energii.

Uwzględniając parametr $\delta T_{FWHM}(x)$, a także wartości temperatury $T_C(x)$, zauważyć można, że okna temperaturowe, w których pracować mogą otrzymane materiały magnetokaloryczne nakładają się na siebie (rys. 167.), co być może przyczyniło się do potencjalnego zastosowania aplikacyjnego (transfer energii w szerokim zakresie temperatur).

W przypadku własności oporowych wspomniane już modyfikacje chemiczne w znaczny sposób wpłynęły na przebiegi oporności właściwych w funkcji koncentracji oraz temperatury $\rho(x, T)$ w związkach $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$ oraz $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$. W przypadku związków z szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$ nastąpił ogólny wzrost parametrów związanych z opornościami fononową, rozpraszaniem typu $s - d$, a także czynnika ω występującego przy T^2 . Otrzymane wyniki eksperymentalne wskazują na to, że parametry proporcjonalności w przyczynkach pochodzących od rozpraszania $s - d$ (βT^3) oraz rozpraszania elektron – elektron (ωT^2) rosną niemonotonicznie wraz z rosnącą koncentracją Ni .



Rys. 167. Zmiany temperatury $T_C(x)$ w zależności od x dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}M_x)_2$, gdzie $M = Ni, Si, Al$ wraz z zaznaczonymi wartościami $\delta T_{FWHM}(x)$.

Porównując otrzymane wyniki z wynikami XPS zaobserwowano, że wzrost parametrów β i ω związany jest ze wzrostem intensywności na krawędzi Fermiego. Według

relacji (77) parametr ω proporcjonalny jest do gęstości stanów na krawędzi Fermiego (czego bezpośrednim wyrazem jest intensywność w paśmie walencyjnym), co być może wyjaśnia jego wzrost wraz ze wzrostem koncentracji Ni . Wzrost parametru β nie posiada bezpośredniego przełożenia na gęstość stanów, gdyż występują w nim pochodne gęstości stanów na krawędzi Fermiego. Wynik ten można by interpretować jako ogólny wzrost ilości stanów d na krawędzi Fermiego, przez co wzrasta ilość rozpraszających nośników d (dominacja rozpraszania elektronów s w stany $s - d$, niż $s - s$), co prawdopodobnie przyczynia się do wzrostu udziału tego mechanizmu rozpraszania. Na niemonotoniczne zachowanie się wyżej wymienionych przyczynków od konkretnych mechanizmów rozpraszania być może wpływa jakość badanych próbek.

W związkach $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$ w przypadku przebiegów, gdzie można było dokonać dopasowania oporności według reguły Matthieusena, obserwuje się zachowanie parametrów β i ω odpowiadające zmianom otrzymanym w metodzie XPS. W przypadku próbek z $x = 0.10$ oraz $x = 0.15$ odnotowano odpowiednio stały charakter zmian oporności właściwej oraz półprzewodnikowy charakter zmian oporności. W próbki $x = 0.15$ według pracy [93] półprzewodnikowy charakter zmian oporności właściwej związany jest prawdopodobnie ze wzrostem pola molekularnego działającego na podsieć $3d$, wzrostem temperatury oraz wzrostem fluktuacji spinowych. Według relacji (10) wraz ze wzrostem ilości Al do wartości $x = 0.15$ następuje znaczący wzrost oddziaływań n_{CoCo} (J_{TT}) przy jednoczesnym niewielkim osłabieniu magnetyzacji podsięci $3d$, co według relacji $B_{eff}^{Co} = n_{CoCo} M_d + B_{zew}$ przypuszczalnie powoduje wzrost pola molekularnego (brak zewnętrznego pola magnetycznego). Odnotowano również, że wartości oporności właściwej próbek domieszkowanych Al ogólnie wzrosły. W przypadku podstawników o niskiej wartości jest to związane być może ze wzrostem intensywności stanów na krawędzi Fermiego, podczas gdy dla dużych ilości Al ze zmianą charakteru nośników.

Dla mielonego materiału $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$ wraz ze wzrostem czasu rozdrabniania znacząco zmieniają się własności strukturalne oraz magnetyczne, takie jak przebiegi krzywych termomagnetycznych oraz przebiegi magnetyzacji w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego. Wzrastający czas mielenia spowodował zmniejszenie wartości namagnesowania nasycenia, zmian entropii magnetycznej oraz parametrów związanych z transferem energii, niemonotoniczny wzrost pola koercji, a także wydzielenie się fazy twardszej magnetycznie (zjawisko BIAS). Wzrost koercji oraz spadek magnetyzacji być może związany jest w tym przypadku ze zmianą charakteru oddziaływań wymiennych oraz ze wzrostem anizotropii powierzchni oraz kształtu badanych układów.

W świetle powyższych wyników wyciągnąć można kilka wniosków ogólnych:

1. Modyfikacja chemiczna podsięci $3d$ Co w związkach $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}M_x)_2$ polegająca na domieszkowaniu pierwiastkami $M = Ni, Si, Al, Fe$ znacząco wpływa na wszystkie badane własności fizyczne.
2. Niskoilściowe domieszki wszystkich pierwiastków nie zmieniają grupy przestrzennej badanych związków, tzn. wszystkie badane układy krystalizują w układzie $C15$.
3. Obecne domieszki oraz być może spowodowana przez nie niejednorodność podsięci ziemi rzadkiej spowodowała, że związek $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Ni_2$ wykrył się w nadstrukturze.
4. Domieszkowanie podsięci $3d$ zmienia wartości parametru sieciowego $a(x)$.
5. Własności magnetyczne oraz opornościowe badanych układów silnie uzależnione są od struktury elektronowej.
6. Decydującym czynnikiem wpływającym na wartości temperatur $T_C(x)$ w układach $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}M_x)_2$ są oddziaływania wymienne pomiędzy podsięcią ziemi rzadkiej oraz podsięcią $3d$ (całki wymiany $J_{RT}(x)$).
7. Zmiany przebiegów termomagnetycznych badanych układów zależą od rodzaju i ilości podstawianego pierwiastka.
8. Zmiany parametrów RC , a także RCP zależą od wielu czynników, takich jak struktura magnetyczna, krystaliczna oraz elektronowa.
9. Opór właściwy w szeregach $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$ i $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$ silnie zależy od podstawnika. Zmiana kompozycji chemicznej znacząco wpływa na wartości oporu, kształt przebiegów w funkcji temperatury, a także na wartość T_C .
10. Rozdrabnianie badanych układów za pomocą młynka kulowego w znaczący sposób wpłynęło na wszystkie badane własności fizyczne.

Odnosząc się do założonych na początku celów oraz całości otrzymanych wyników w niniejszej rozprawie doktorskiej:

1. Opracowano technologię wytwarzania związków $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}M_x)_2$, która pozwoliła na otrzymanie w zdecydowanej mierze związków jednofazowych, o strukturze faz Lavesa $C15$ ($Fd3m$). W przypadku szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$ otrzymano związki w całym zakresie stężeń, podczas gdy w przypadku $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$ związek z podstawnikiem $x = 0.50Al$ wykrył się w strukturze heksagonalnej, przez co nie został on objęty badaniami. Domieszkowanie krzemem pozwoliło na uzyskanie związków z $x = 0.05$ oraz $x = 0.10$. Większe ilości tego pierwiastka powodowały dużą niejednorodność otrzymanych próbek.

Prawdopodobnie $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Fe_x)_2$ wykryłoby w całym zakresie stężeń, lecz duże wartości T_C nie pozwoliłyby na gruntowne przebadanie własności magnetycznych za pomocą aparatu SQUID.

2. Za pomocą techniki XPS zbadano strukturę elektronową otrzymanych układów w zakresie pasma walencyjnego oraz tzw. linii rdzeniowych. Zbadano także, w jaki sposób poszczególne modyfikacje chemiczne zmieniają intensywność stanów w zakresie pasma walencyjnego, zwłaszcza w okolicy krawędzi Fermiego, gdzie lokują się głównie stany $3d$ atomów Co oraz Ni , a także w okolicy, w której znajdują się szerokie stany $3p$ pierwiastków Si oraz Al . Wyznaczone zostały również momenty magnetyczne przypadające na atom Co w związkach zawierających duże ilości tego pierwiastka.
3. Wyznaczono własności magnetyczne wytworzonych związków. Zbadano wpływ modyfikacji chemicznej na przebiegi termomagnetyczne, historię magnetyczną opisaną przez krzywe histerezy magnetycznej, z których następnie wyznaczono namagnesowania nasycenia, remanencje, a także koercję otrzymanych związków. W przypadku wszystkich zbadanych szeregów poza tym domieszkowanym Fe oszacowano uśrednione wartości oddziaływań wymiennych pomiędzy poszczególnymi podsieciami. Wyznaczono także wartości zmian entropii magnetycznej z izoterm magnetycznych oraz na podstawie otrzymanych wyników oszacowano wartości parametrów charakteryzujących transfer energii: temperatury operacyjnej, tj. temperatury, w której następuje transfer energii, a także parametru RC i stosowanego zamiennie RCP .
4. Zbadano wpływ modyfikacji chemicznej na zmiany oporu właściwego w funkcji temperatury dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$ i $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$, a następnie za pomocą reguły Matthiessena oszacowano różne mechanizmy rozpraszania elektronów w badanych materiałach. Na podstawie wyznaczonych eksperymentalnie zależności $\rho(T)$ wyznaczono także wartości temperatur zmiany uporządkowania magnetycznego T_C .
5. Zbadano wpływ zmiany rozmiarowości na własności strukturalne oraz magnetyczne związku $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$. Związek ten został wybrany na podstawie dużej czystości materiału, a także pośredniej temperatury przejścia fazowego. Zbadano również jej wpływ na strukturę krystaliczną oraz własności magnetyczne, zwłaszcza na przebiegi histerez magnetycznych oraz wartości zmian entropii magnetycznej.

6. Otrzymano duże ilości danych eksperymentalnych. W przypadku zmian struktury krystalicznej zauważyć można, że nieduże zmiany parametrów sieciowych charakteryzujących komórki elementarne korelują z niedużymi zmianami temperatur uporządkowania magnetycznego T_C , podczas gdy duże zmiany znacząco wpływają na wartości T_C . Zaobserwowano także, że wzrost parametru dopasowania $B[A^2]$ stosunkowo dobrze koreluje ze zmianami δT_{FWHM} . Badania struktury elektronowej wykazały duże zmiany w paśmie walencyjnym, zwłaszcza w kształtach tych pasm, a także zmiany intensywności na krawędzi Fermiego oraz w jej okolicach. Zmiany te korelują z oddziaływaniami wymiennymi (J_{RR} , J_{RT} i J_{TT}), gdyż w przypadku związków o ustalonej stałej ilości ziemi rzadkiej nie zaobserwowano zmian w oddziaływaniach J_{RR} , w kształtach oraz w intensywnościach linii $4f$ Gd i Tb . W przypadku domieszkowania pierwiastkami o podobnej strukturze elektronowej ($3d$) zmiany na krawędzi Fermiego bezpośrednio wpływają na rozrzedzenie oddziaływań J_{RT} . Wartości oddziaływań J_{RT} w przypadku szeregów domieszkowanych Ni oraz Al bardzo dobrze odzwierciedlają zachowanie się temperatur T_C , gdyż wzrost lub osłabienie wartości tego oddziaływania powoduje wzrost oraz spadek wartości T_C . Dodatkowo wartości momentów magnetycznych atomów Co otrzymane z danych XPS (linie $3s$ Co) korelują z wartościami momentów nasycenia otrzymanych z histerez magnetycznych. W przypadku szeregów $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$ oraz $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$ wzrost intensywności stanów na krawędzi Fermiego zadowalająco odzwierciedla zachowanie się rozpraszania typu $s - d$ oraz rozpraszania elektron – elektron. Wzrost intensywności stanów na krawędzi Fermiego skorelowany jest ze wzrostem obu mechanizmów rozpraszania (w przypadku rozpraszania elektron – elektron parametr ω proporcjonalny jest do gęstości stanów na krawędzi Fermiego).

8. Literatura.

1. K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky, Zeitschrift für Kristallographie (2006).
2. E. Gratz, A. S. Markosyan, Journal of Physics: Condensed Matter Physics (2001).
3. M. Khan, A. K. Pathak, Y. Mudryk, K. A. Gschneider Jr, Journal of Materials Chemistry C (2017).
4. N.A. de Oliveira, P.J. von Ranke, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 264, 55-61, (2003).
5. K. W. Zhou, Y.H. Zhuang, J.Q. Li, J.Q. Deng, Q.M. Zhy, Solid State Communications 137, 275-277 (2006).
6. N. J. Goodfriend, Rare – Earth Information Center News, 27, 2, (1992).
7. V. Franco, J.S. Blazquez, J.J. Ipus, J.Y. Law, L.M. Moreno-Ramirez, A. Conde, Progress in Materials Science, 93, 112-232, (2018).
8. N.H. Duc, P.E. Brommer, Handbook of Magnetic Materials, Vol. 12. Edited by K.H.J. Bushow (1999).
9. A.F. Duetz, R.B. Helmholtz, A.C. Moleman, D.B. de Mooij, K.H.J. Bushow, Journal Less-Common Metal, 144, 133, (1988).
10. M.A. Ruderman, C. Kittel, Physical Review, 96, 99, (1954).
11. K.N.R. Taylor, M.I. Darby, Physics of Rare Earth solids, London, (1972).
12. K. Yano, Y. Tanaka, I. Matsumoto, I. Umehara, K. Sato, H. Adachi, H. Kawata, Journal of Physics: Condensed Matter, 18, 19, 6891-6895, (2006).
13. D. Gignoux, D. Schmitt, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 100, 99, (1991).
14. I.A. Campbell, Journal of Physics F: Metal Physics, 2, 3, (1972).
15. T. Takahashi, M. Shimizu, Journal of the Physical Society of Japan, 20, 26-35, (1965).
16. J. Inoue, M. Shimizu, Journal of Physics F: Metal Physics, 12, 1811, (1982).
17. A. Chrobak, A. Bajorek, G. Chełkowska, Acta Physica Polonica A, 121, 5-6, (2011).
18. K. Yano, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 208, 207, (2000).
19. T.M. Danh, N.H. Duc, N.P. Hutny, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 185, 105, (1998).
20. A. Hassini, H. Lassri, A. Bouhdada, M. Ayadi, R. Krishnan, I. Mansouri, B. Chaker, Physica B 275, 295-300, (2000).

21. N.H. Duc, T.D. Hien, D. Givord, J.J.M. Franse, F. R. de Boer, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 124, 305-311, (1993).
22. A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, “The magnetocaloric Effect and its Applications, Inst. Phys. Publ., Bristol (2003).
23. A. Morish, “Fizyczne podstawy magnetyzmu”, PWN, (1982).
24. W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery, “Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing, Cambridge University Press, (2010).
25. B.R. Gopal, R. Chahine, M. Foldeaki, T.K. Bose, *Review of Scientific Instruments*, 66, 232, (1995).
26. V. Franco, A. Conde, J.M. Romero-Enrique, J.S. Blazquez, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, 285207, (2008).
27. N.H. Duc, D. T. K. Anh, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 242-245, 2, 873-875, (2002).
28. L.J. de Jongh, J. Bartolme, F.J.A.M. Greidanus, H.J.M. de Groot, H.L. Stipdonk, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 25, 207-214, (1981).
29. N.H. Duc, P.E. Brommer, J.J.M. Franse, *Physica B*, 191, 239-247, (1993).
30. P.L. Dong, L. Ma, J.C. Xiong, T.Y. Chen, S. F. Lu, L. Li, *Material research Express*, 6, 126102, (2019).
31. K.H.J. Bushow, *Reports on Progress in Physics*, 40, 1179, (1977).
32. J. Farrell, W.E. Wallace, *Inorganic Chemistry*, 5, 1, (1966).
33. S. Pandya, L.S. Sarath, V. Ganesan, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51, 505001, (2018).
34. D.H. Wang, S.L. Tang, H.D. Liu, W.L. Gao, Y.W. Du, *Intermetallics*, 10, 819-821, (2002).
35. M. Bali, D. Fruchart, D. Gignoux, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 314, 16-20, (2007).
36. S. Khmelevskiy, P. Mohn, *Journal of Physics: Condensed Matter physics*, 12, 9453-9464, (2000).
37. C.M. Bonilla, J.Herrero-Albillos, A. I. Figueroa, C. Castan-Guerrero, J. Bartolome, I. Calvo-Almazan, D. Schmitz, E. Weschke, L.M. Garcia, F. Bartolome, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26, 156001, (2014).
38. E. Burzo, I.G. Pop, D.N. Kozlenko, *JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS*, 12, 5, 1105-1113, (2010).

39. M. Mizmaki, K. Yano, I. Umehara, F. Ishikawa, K. Sato, A. Koizumi, N. Sakai, T. Muro, *Physical Review B*, 67, 132404, (2003).
40. K. Yano, I. Umehara, T. Miyazawa, Y. Adachi, K. Sato, *Physica B*, 367, 81-85, (2005).
41. J. Ćwik, T. Palewski, K. Nenkov, G.S. Burkhanov, *Journal of Alloys and Compounds*, 399, 7-13, (2005).
42. E.A. Skarbek, W.E Wallace, *Journal of Applied Physics*, 34, 4, (1963).
43. H. Mori, T. Satoh, T. Fujita, T. Ohtsuka, *Journal of Low Temperature Physics*, 49, $\frac{3}{4}$, (1982).
44. E.J.R. Plaza, V.S.R. de Sousa, P.J. von Ranke, A.M. Gomes, D.L. Rocco, J.V. Leita, M.S. Reis, *Journal of Applied Physics*, 105, 013903 (2009).
45. K. Nouri, M. Saidi, S. Walha, L. Bessais, M. Jemmali, *Africa Chemistry*, (2019).
46. J. Ćwik, T. Palewski, K. Nenkov, J. Warchulska, J. Klamut, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324, 677-682, (2012).
47. L. Li, K. Nishimura, D. Tamei, K. Mori, *Solid State Communications*, 145, 427-431, (2008).
48. J. Ćwik, Y. Koshid'ko, N.A. de Oliveira, K. Nenkov, A. Hackemer, E. Dilmieva, N. Kolchugina, S. Nikitin, K. Rogacki, *Acta Materialia* 133, 230-239, (2017).
49. J. Ćwik, T. Palewski, K. Nenkov, J. Lybina, O. Gutfleisch, J. Klamut, *Journal of Alloys and Compounds* 506, 626-630, (2010).
50. J. Ćwik, Y. Koshid'ko, K. Nenkov, E.A. Tereshina, K. Rogacki, *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 1088-1095, (2018).
51. A.F. Deutz, H.B. Brom, C.D. Wentworth, W.J. Huiskamp, L.J. de Jongh, K.H.J. Buschow, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 78, 176-182, (1989).
52. J. Ćwik, T. Palewski, K. Nenkov, G.S. Burkhanov, O.D. Chistyakov, N. Kolchugina, H. Madge, *Physica B* 358, 323-331, (2005).
53. J. Ćwik, T. Palewski, K. Nenkov, N.V. Tristan, J. Warchulska, G.S. Burkhanov, O.D. Chistyakov, *Journal of Alloys and Compounds* 373, 78-85, (2004).
54. I.A. Ovchenkova, G.A. Tskhadadze, D.A. Zhukova, T.I. Ivanova, S.A. Nikitin, *Solid State Phenomena*, 190, 339-342, (2012).
55. N.H. Duc, T.K. Oanh, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9, 1585-1598, (1997).
56. N.H. Duc, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 152, 219-225, (1996).
57. T.D. Cuong, L. Havela, V. Sechovsky, A.V. Andreev, Z. Arnold, J. Kamarad, N.H. Duc, *Journal of Alloys and Compounds*, 262-263, 141-146, (1997).

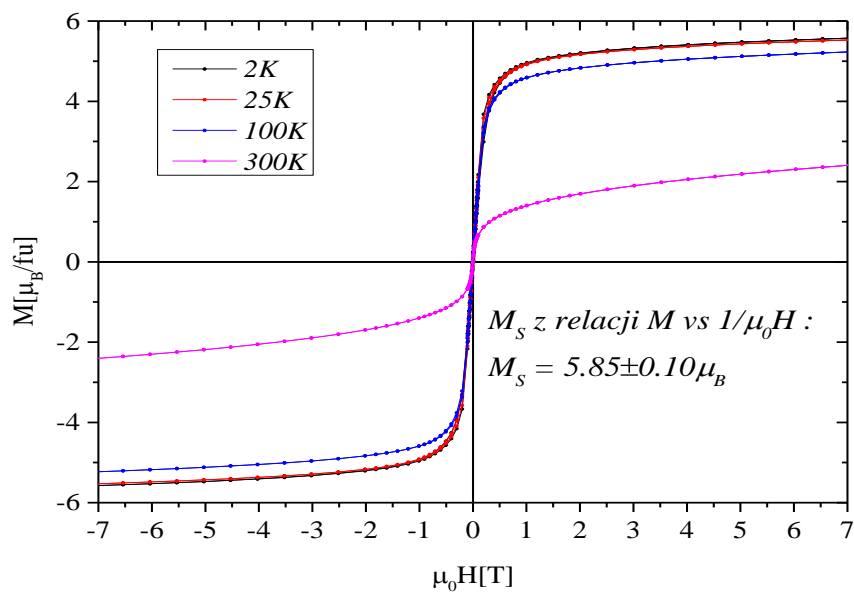
58. E. Burzo, R. Tetan, Zs. Sarkozi, L. Chioncel, M. Neumann, *Journal of Alloys and Compounds*, 323-324, 490-493, (2001).
59. M. Anikin, E. Tarasov, N. Kudrevatykh, A. Zinin, *EPJ Web of Conferences* 185, 05009, (2018).
60. M. Anikin, E. Tarasov, N. Kudrevatykh, A. Inishev, M. Semkin, A. Volegov, A. Zinin, *Journal of Magnetism and magnetic Materials*, 418, 181-187, (2016).
61. J. Ćwik, K. Nenkov, I.S. Tereshina, T. Palewski, *Materials Chemistry and Physics*, 136, 2-3, 492-497, (2012).
62. J. Ćwik, T. Palewski, K. Nenkov, J. Lyubina, J. Klamut, *Journal of Low Temperature Physics*, 159, 37-41, (2010).
63. D. Gignoux, F. Givord, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 9, 1409, (1979).
64. M. Halder, S.M. Yusuf, M.D. Mukadam, K. Shashikala, *Physical Review B*, 81, 174402 (2010).
65. R.M. Moon, W.C. Koehler, J. Farrell, *Journal of Applied Physics*, 36, 978, (1965).
66. J.K. Lang, Y. Baer, P.A. Cox, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 11, 121, (1981).
67. Y. Baer, P.F. Heden, J. Hedmann, M. Klasson, C. Nordling, K. Siegbahn, *Physica Scripta*, 1, 55, (1970).
68. Y. Baer, G. Busch, *Physical Review Letters*, 30, 7, (1973).
69. X. B. Liu, Z. Altounian, *Journal of Applied Physics*, 107, 09E117, (2010).
70. C.M. Bonilla, D. Paudyal, J. Herrero-Albillos, V.K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., L.M. Garcia, F. Bartolome, *IEEE Transaction on Magnetics*, 50, 11, (2014).
71. G. Chełkowska, I. Dębiec, *Journal of Alloys and Compounds* 337, 39-43, (2002).
72. G. Chełkowska, M. Neumann, *Solid State Communications*, 91, 10, 799-801, (1994).
73. M. Magnitskaya, G. Chełkowska, G. Borstel, M. Neumann, H. Ufer, *Physical Review B*, 49,2, (1994).
74. I. N. Shabanova, A.N. Maratkanova, V.A. Sosnov, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 88-91, 339-342, (1998).
75. G. T. Meaden, "Electrical Resistance of Metals, International Cryogenics Monograph Series, (1965).
76. W. Steiner, E. Gratz, H. Ortbauer, H.W. Camen, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 8, 7, (1978).
77. J. Spalek, "Wstęp do fizyki materii skondensowanej", PWN, (2005).
78. A.J. Dekker, *Physica Status Solidi (b)*, 7, 1, (1964).

79. G. Will, Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage – Method, Springer, (2005).
80. S. Suga, A. Sekiyama, Photoelectron Spectroscopy: Bulk and Surface Electronic Structures, Springer Series in Optical Sciences 176, (2014).
81. S. Hufner, “Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, (2003).
82. S. Hofmann, “Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Material Science: A User-Oriented Guide”, Springer, (2013).
83. XPS Multipak Manual.
84. J. Chastain, R.C. King Jr., “Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy”, Physical Electronics INC., (1999).
85. J. Clarke, A. I. Braginski, “The SQUID HandBook: Vol. I. Fundamentals and Technology of SQUID and SQUID System”, Wiley-Vch, (2004).
86. A. Szewczyk, A. Wiśniewski, R. Puźniak, H. Szymczak, „Magnetyzm i nadprzewodnictwo”, PWN, (2006).
87. „Physical property Measurement System: Hardware Manual”, Quantum Design.
88. R.W.Kelsall, I.W.Hamley, M.Geoghegan, “Nanotechnologie”, PWN, (2008).
89. An Introduction to electron microscopy, FEI Company (2010).
90. A.Barbacki, „Mikroskopia elektronowa”, Wnictwo Politechniki Poznańskiej, (2003).
91. B.J. Berne, R. Pecora, „Dynamic Light Scattering. With Applications to Chemistry, Biology, and Physics”, A WILEY & SONS, INC., (2000).
92. E. Gratz, A. Lindbaum, A.S. Markosyan, H. Muller, A. Y. Sokolov, Journal of Physics: Condensed Matter Physics, 6, 6699, (1994).
93. T.I. Ivanova, S.A. Nikitin, G.A. Tshadadze, Yu. S. Koshkid’ko, W. Suski, W. Iwasieczko, D. Badurski, Journal of Alloys and Compounds, 592, 271-276, (2014).
94. C.V. Crist, “SpecMaster Pro XPS Database System”, XPS International LLC: Mountain View, CA, USA, (1993).
95. E. Gratz, E. Goremychkin, M. Latroche, G. Hilscher, M. rotter, H. Muller, A. Lindbaum, H. ichor, V. Paul-boncour, T. Fernandez-Diaz, Journal of Physics: Condensed Matter, 11, 40, (1999).
96. J. Nogues a, I. K. Schuller, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 192, 2, 203-232, (1999).
97. M. Halder, S.M. Yusuf, M.D. Mukadam, K. Shashikala, Physical Review B 81, 174402, (2010).

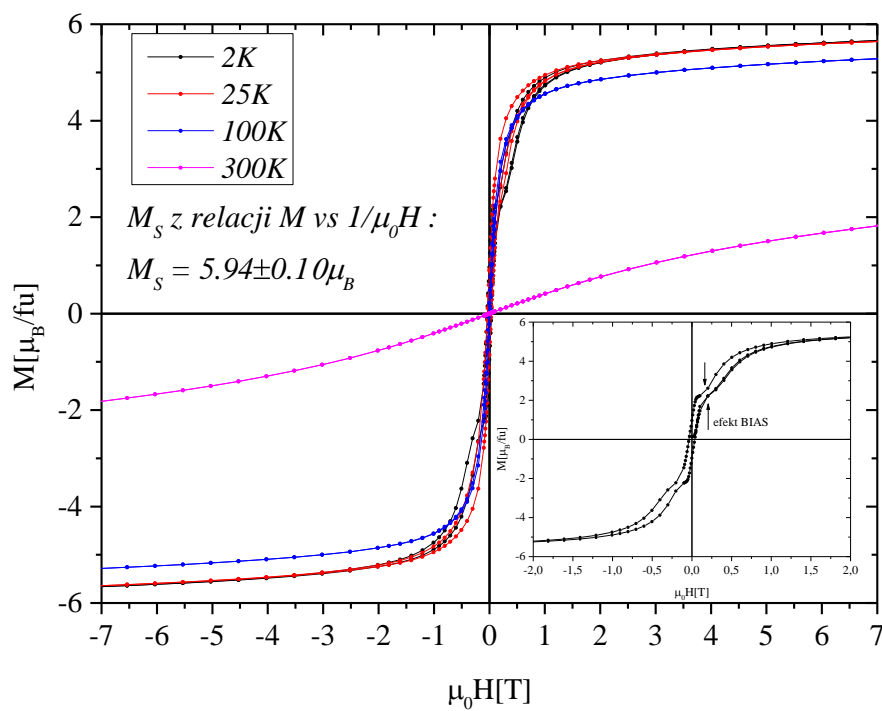
98. A.H. Millhouse, H.G. Purwins, E. Walker, Solid State Communications, 11, 707-712, (1972).
99. B.D. Hall, D. Zanchet, D. Ugarte, Journal of Applied Crystallography, 33, 1335-1341, (2000).
100. M. Aoki, H. Yamada, Physica B: Condensed Matter, 177, 1-4, 259-261, (1992).

**Aneks 1. Wykresy, które nie zostały umieszczone w głównej części
rozprawy doktorskiej.**

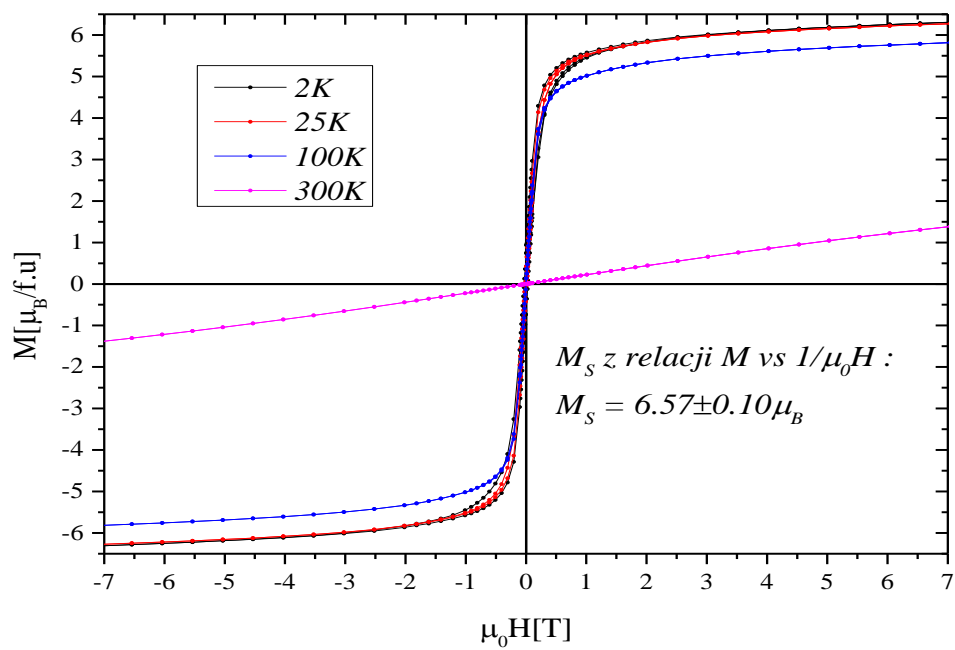
Pętle histerez magnetycznych dla szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$.



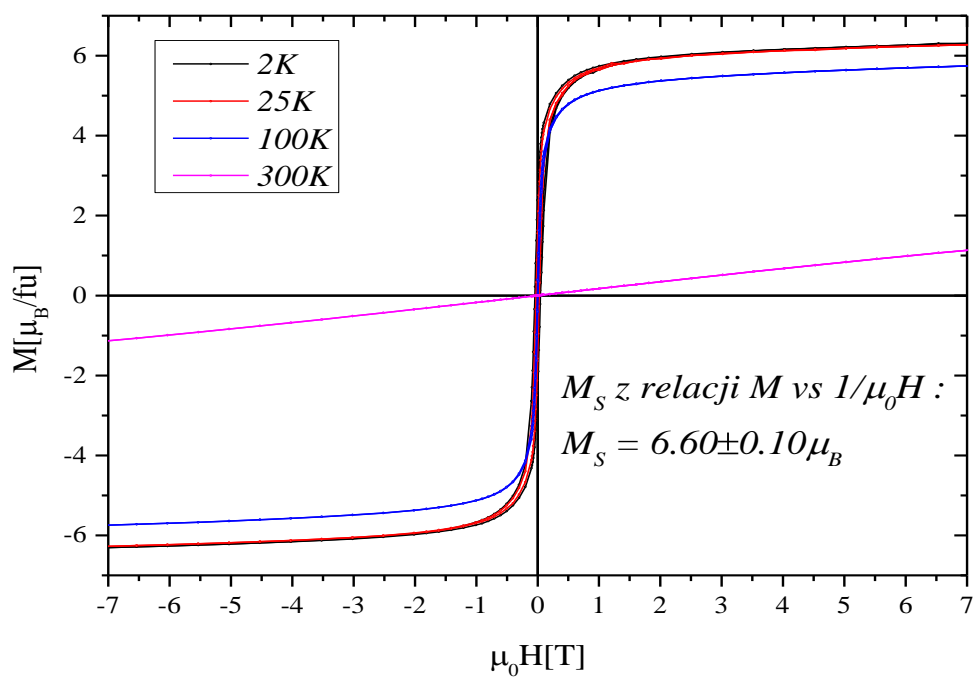
Histerezy magnetyczne dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Co_2$.



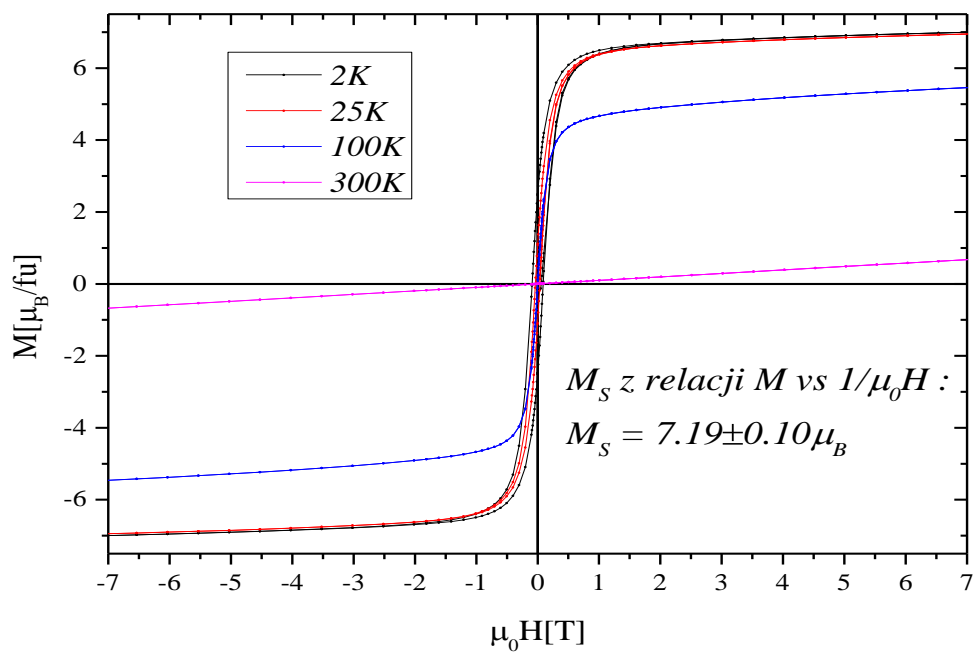
Histerezy magnetyczne dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Ni_{0.05})_2$.



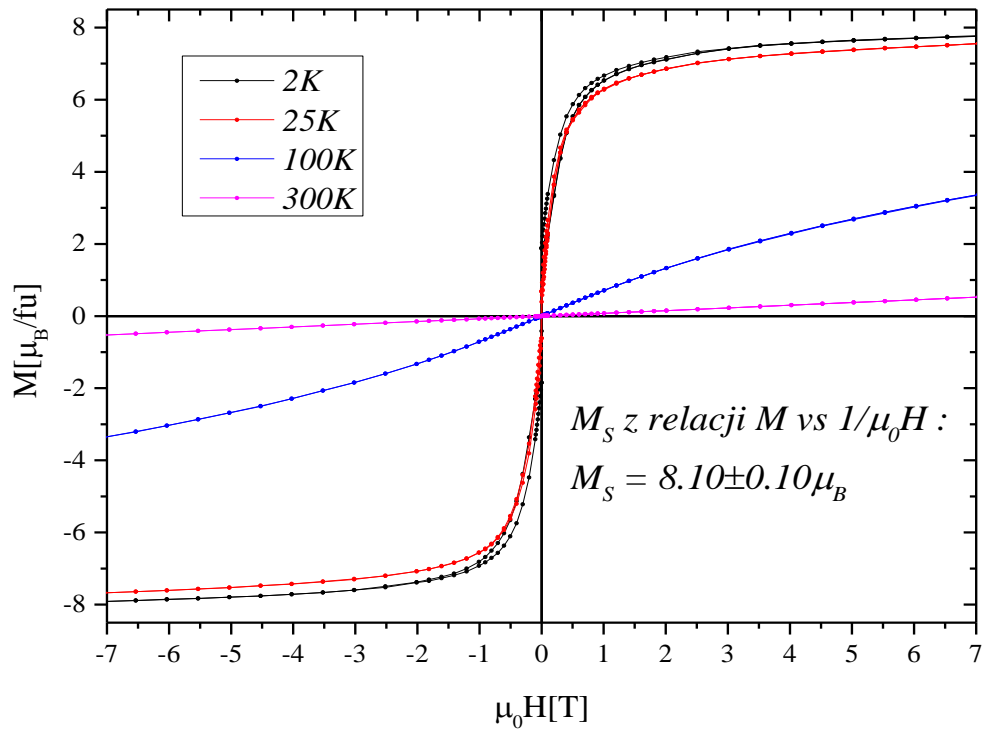
Histerezy magnetyczne dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$.



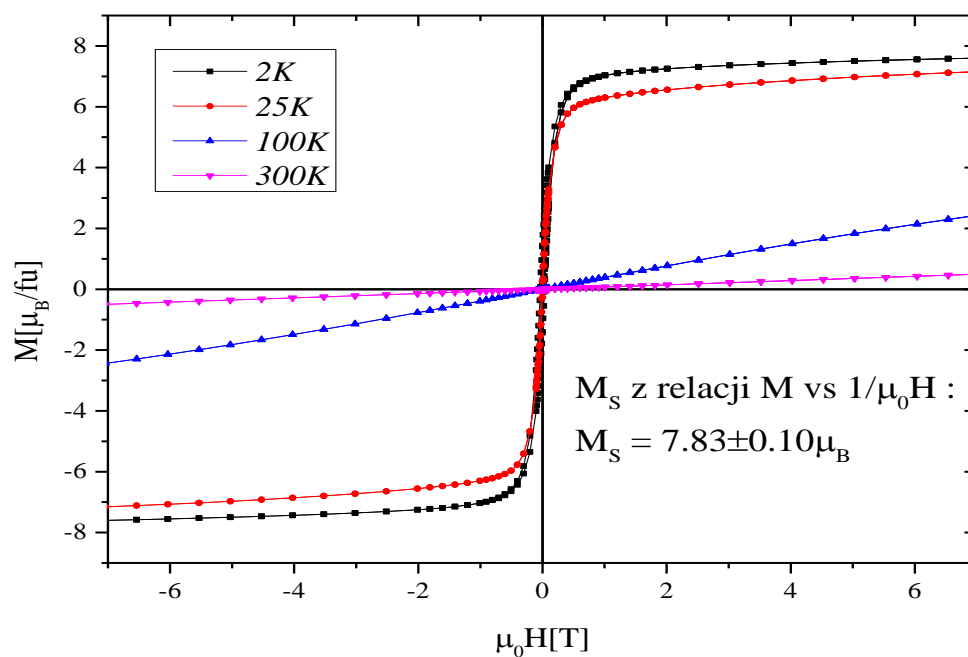
Histerezy magnetyczne dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.85}Ni_{0.15})_2$.



Histerezy magnetyczne dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.50}Ni_{0.50})_2$.

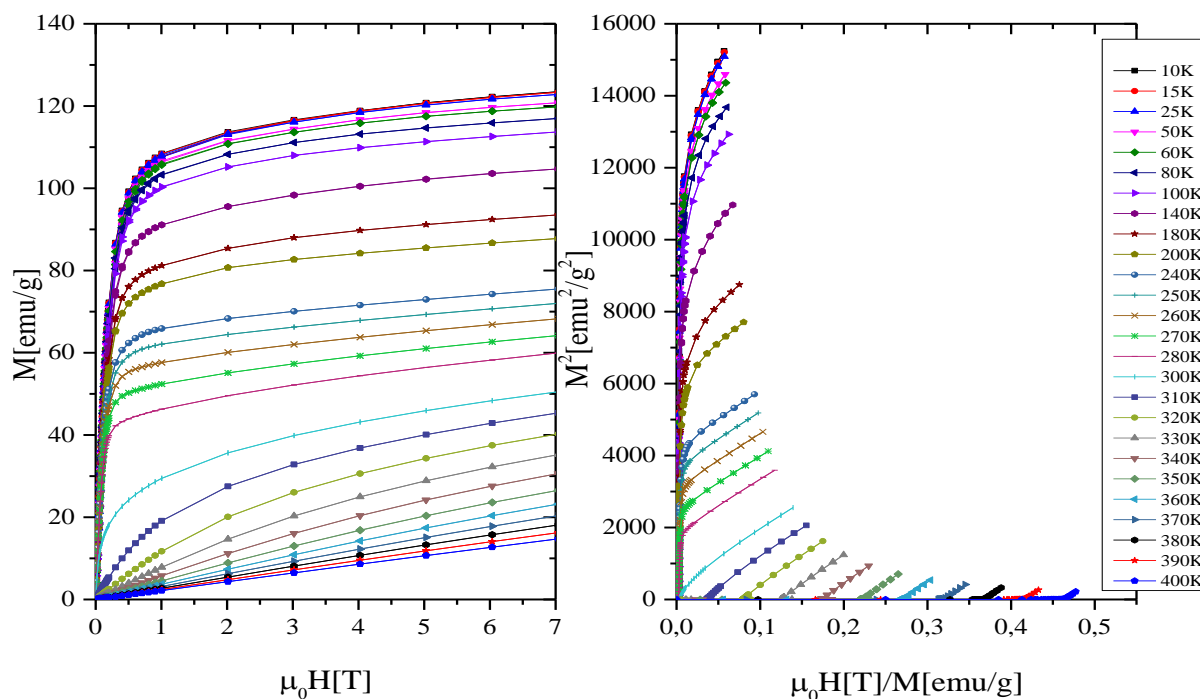


Histerezy magnetyczne dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.20}Ni_{0.80})_2$.

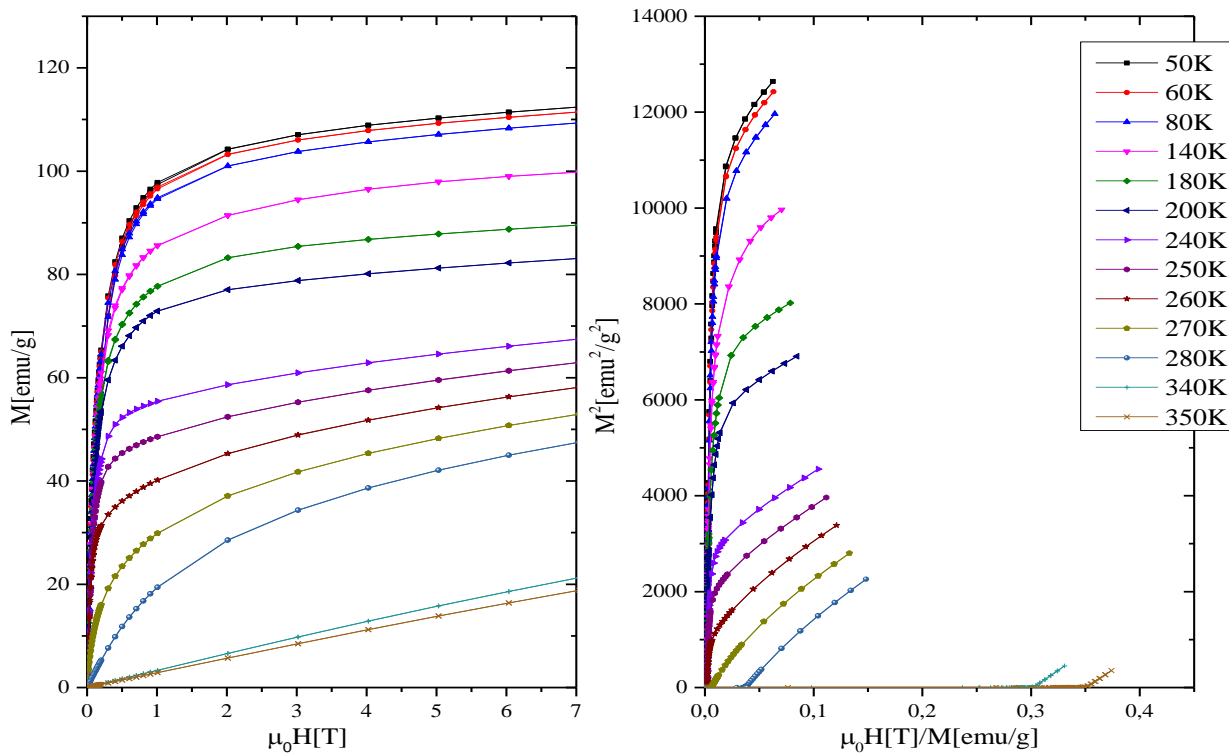


Histerezy magnetyczne dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Ni_2$.

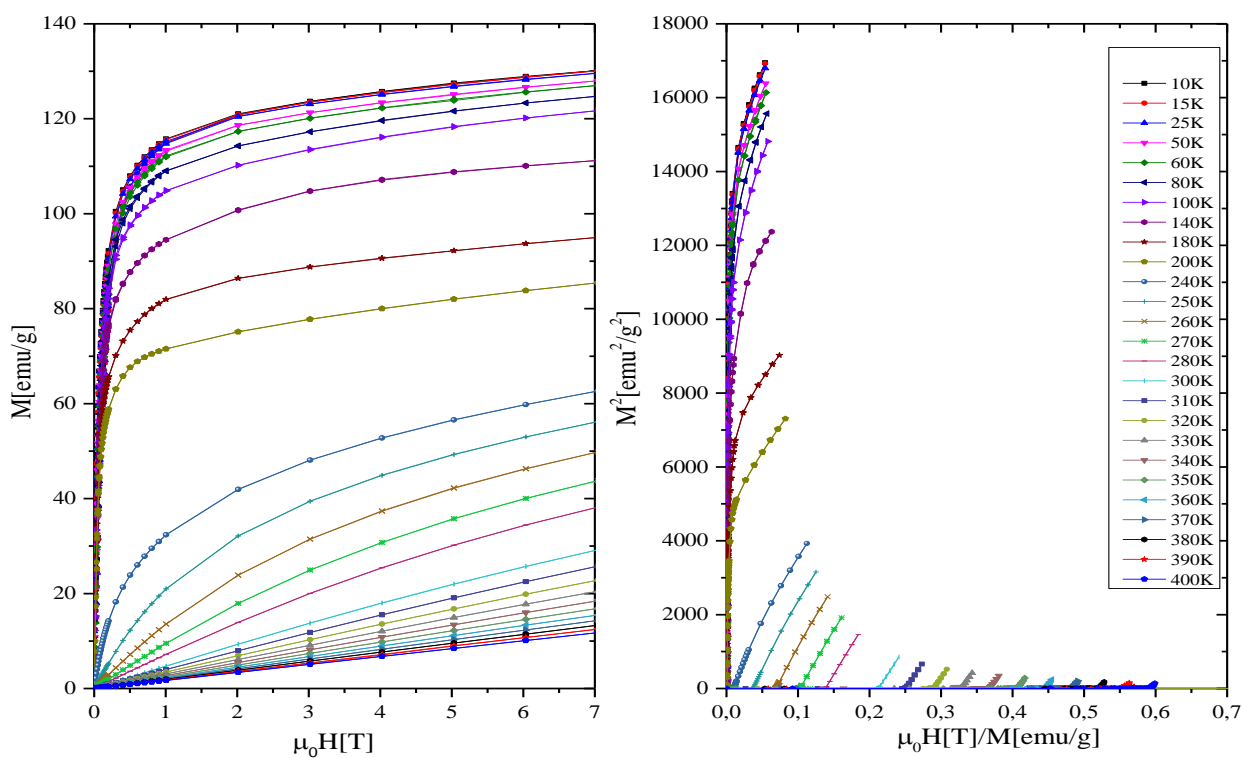
Izotermy magnetyczne oraz krzywe Arrotta dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Ni_x)_2$.



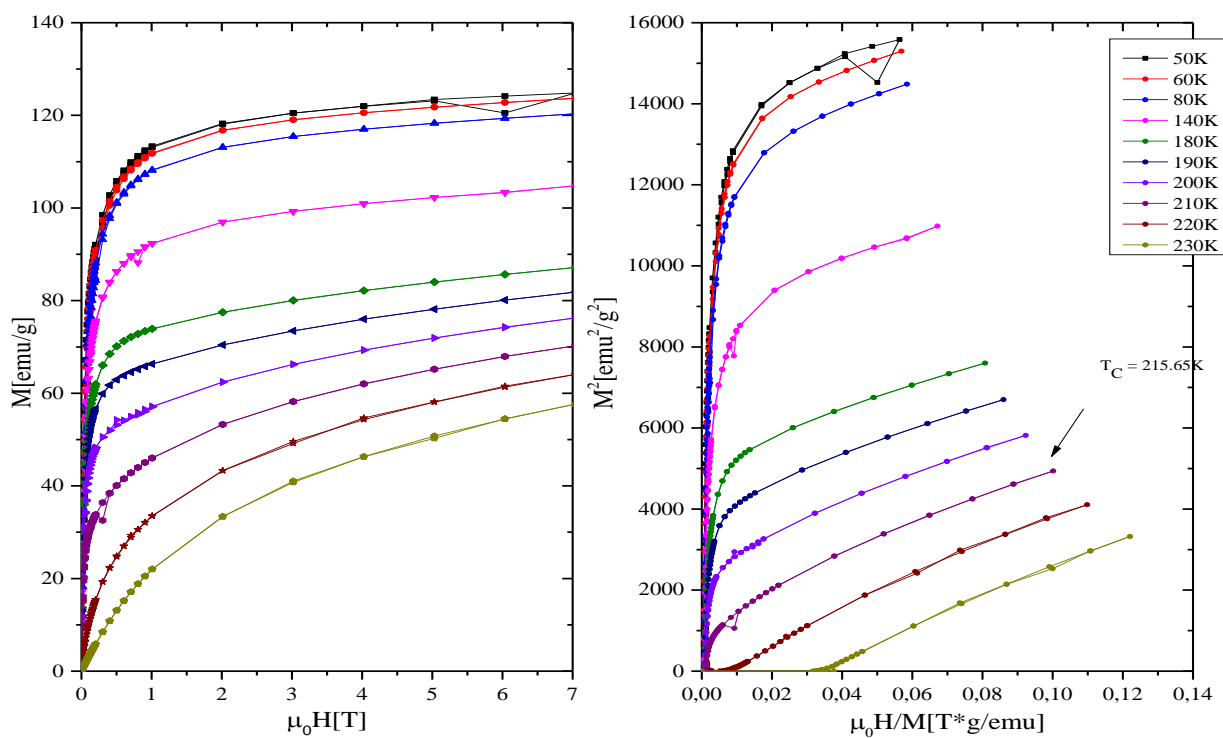
Krzywe namagnesowania oraz krzywe Arrotta dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Co_2$.



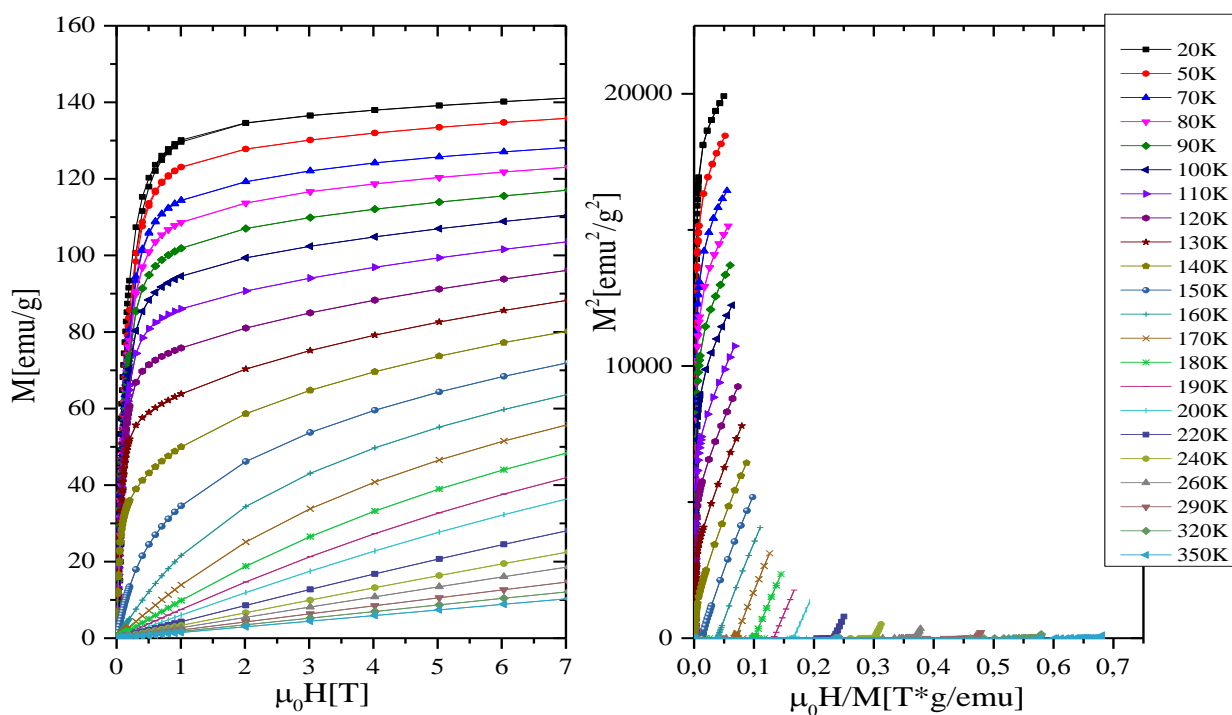
Krzywe namagnesowania oraz krzywe Arrotta dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Ni_{0.05})_2$.



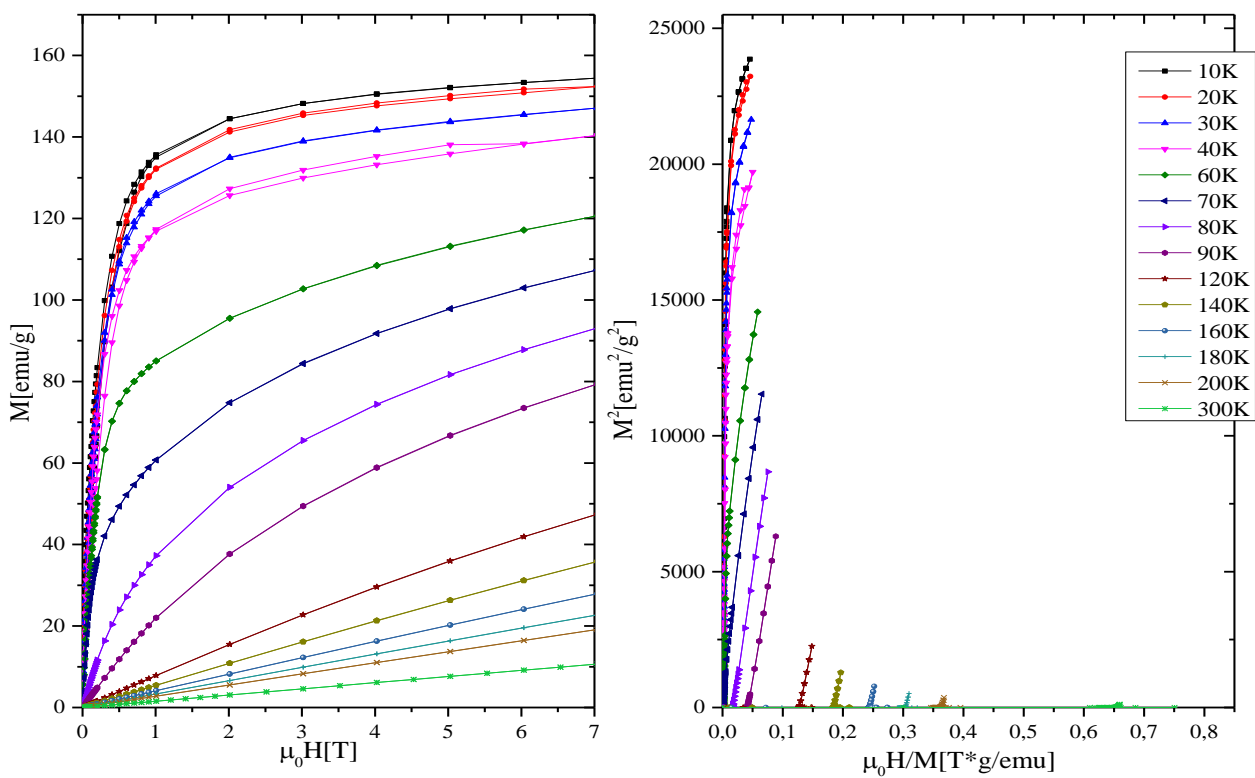
Krzywe namagnesowania oraz krzywe Arrotta dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Ni_{0.10})_2$.



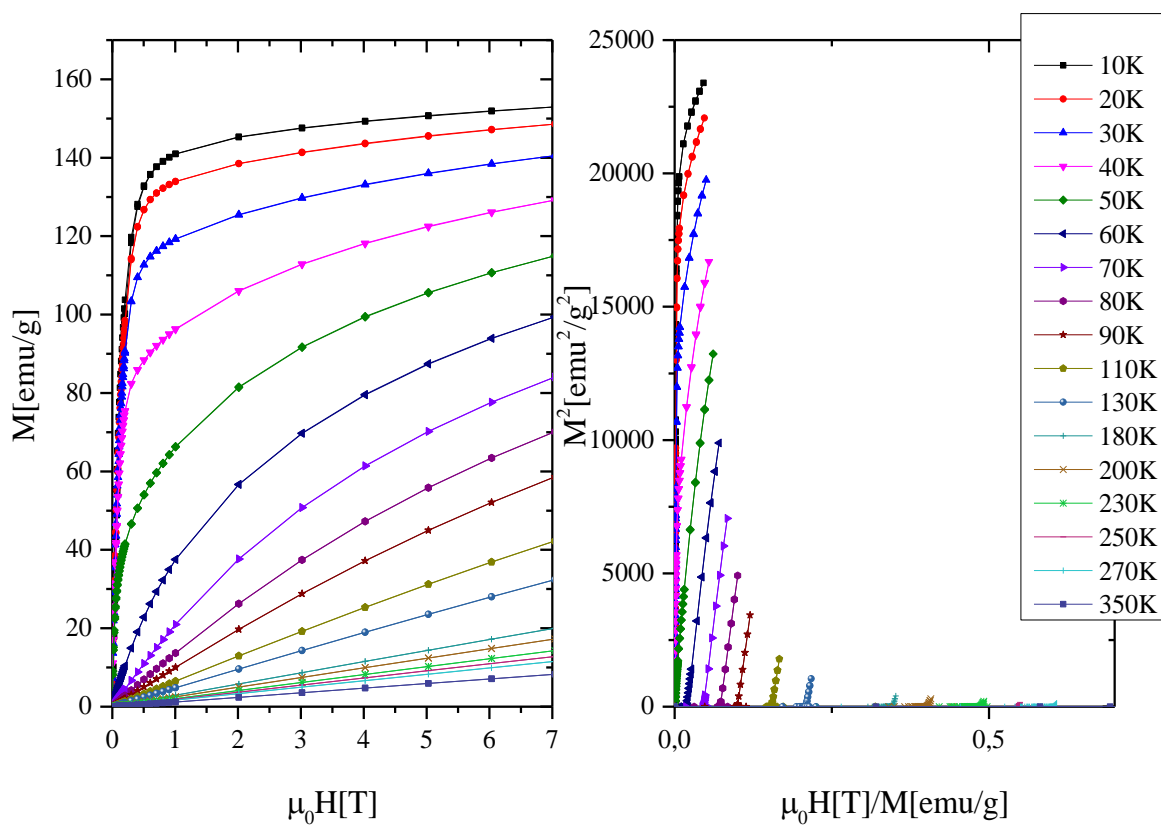
Krzywe namagnesowania oraz krzywe Arrotta dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.85}Ni_{0.15})_2$.



Krzywe namagnesowania oraz krzywe Arrotta dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.50}Ni_{0.50})_2$.

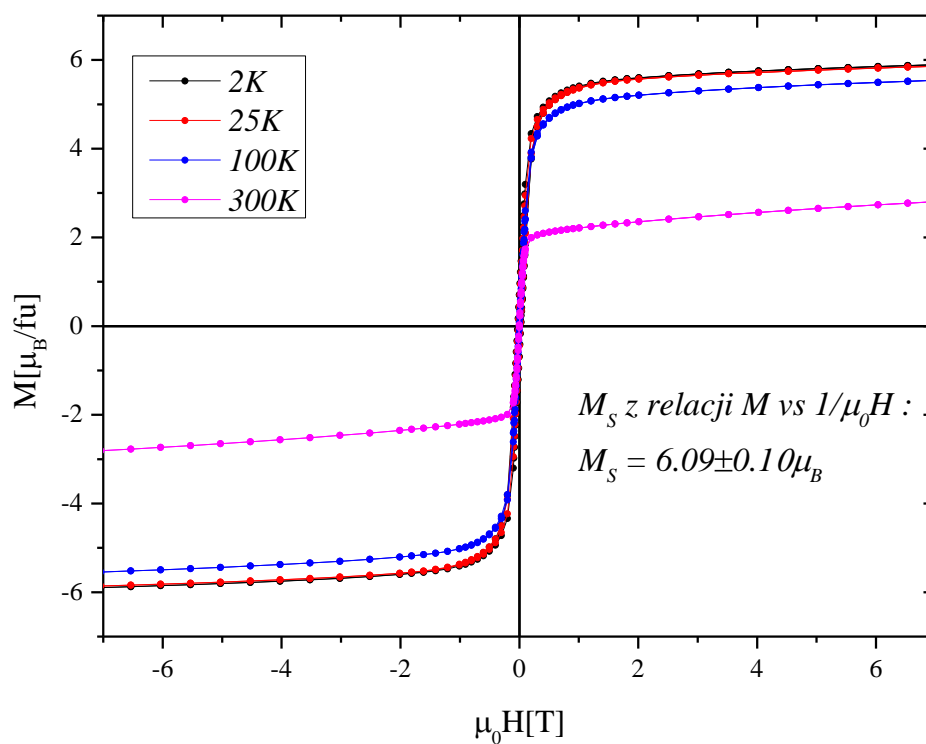


Krzywe namagnesowania oraz krzywe Arrotta dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.20}Ni_{0.80})_2$.

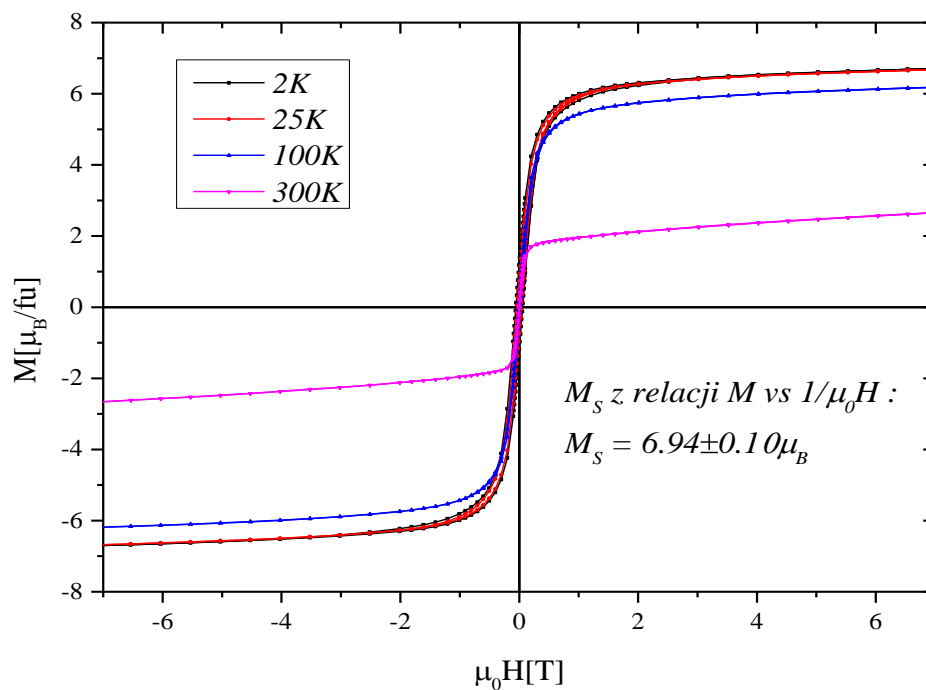


Krzywe namagnesowania oraz krzywe Arrotta dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Ni_2$.

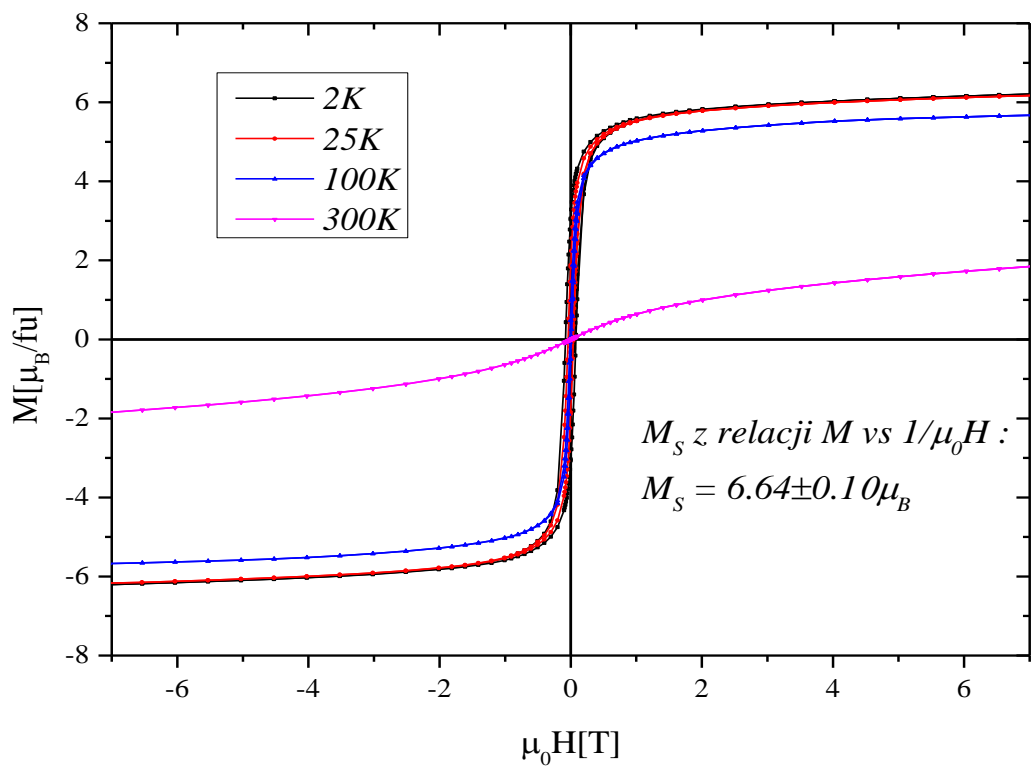
Krzywe histerezy magnetycznych dla szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$.



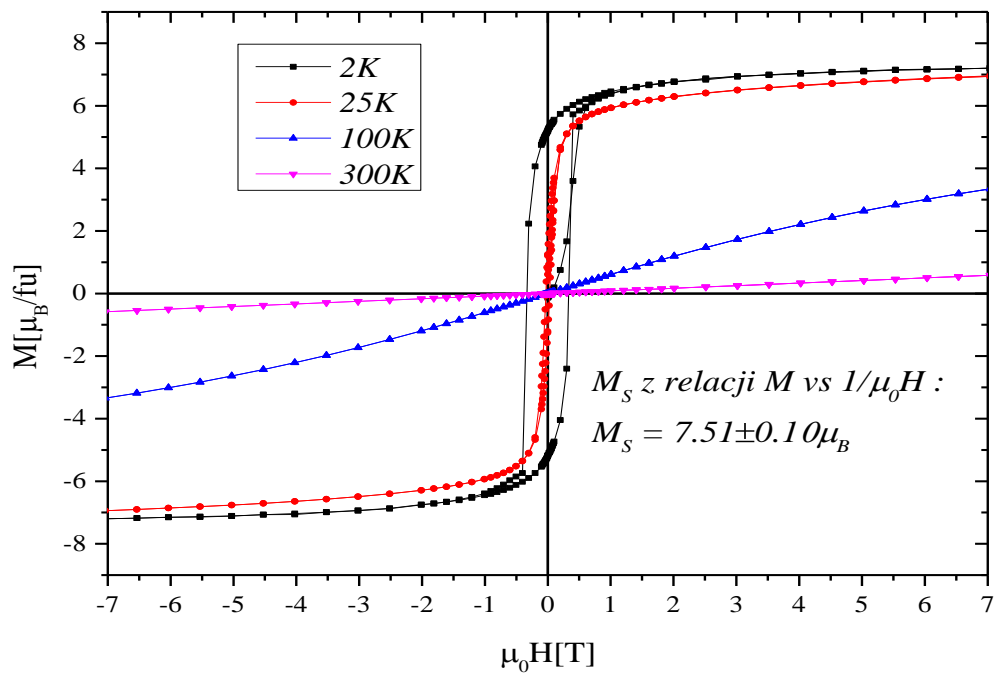
Histerezy magnetyczne dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Al_{0.05})_2$.



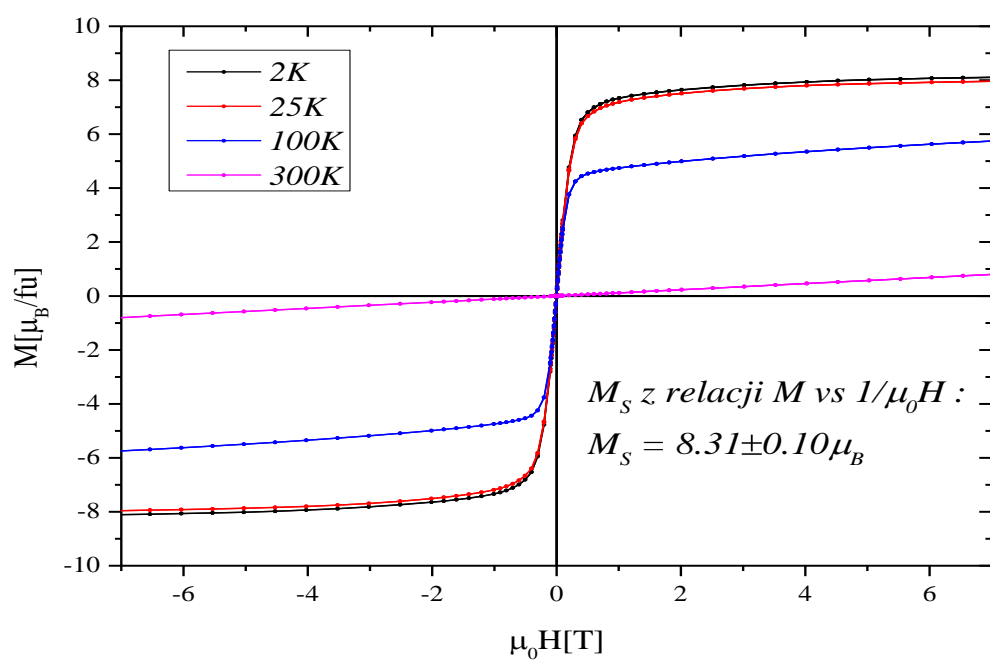
Histerezy magnetyczne dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Al_{0.10})_2$.



Histerezy magnetyczne dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.85}Al_{0.15})_2$.

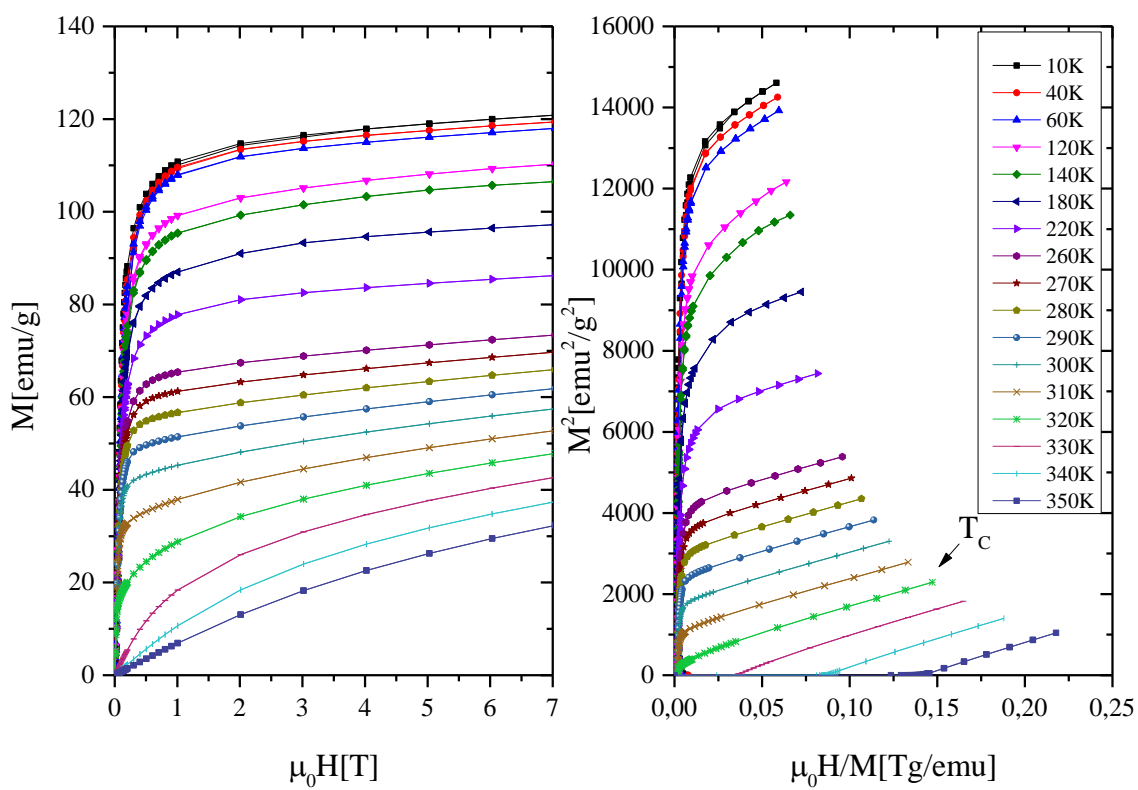


Histerezy magnetyczne dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.20}Al_{0.80})_2$.

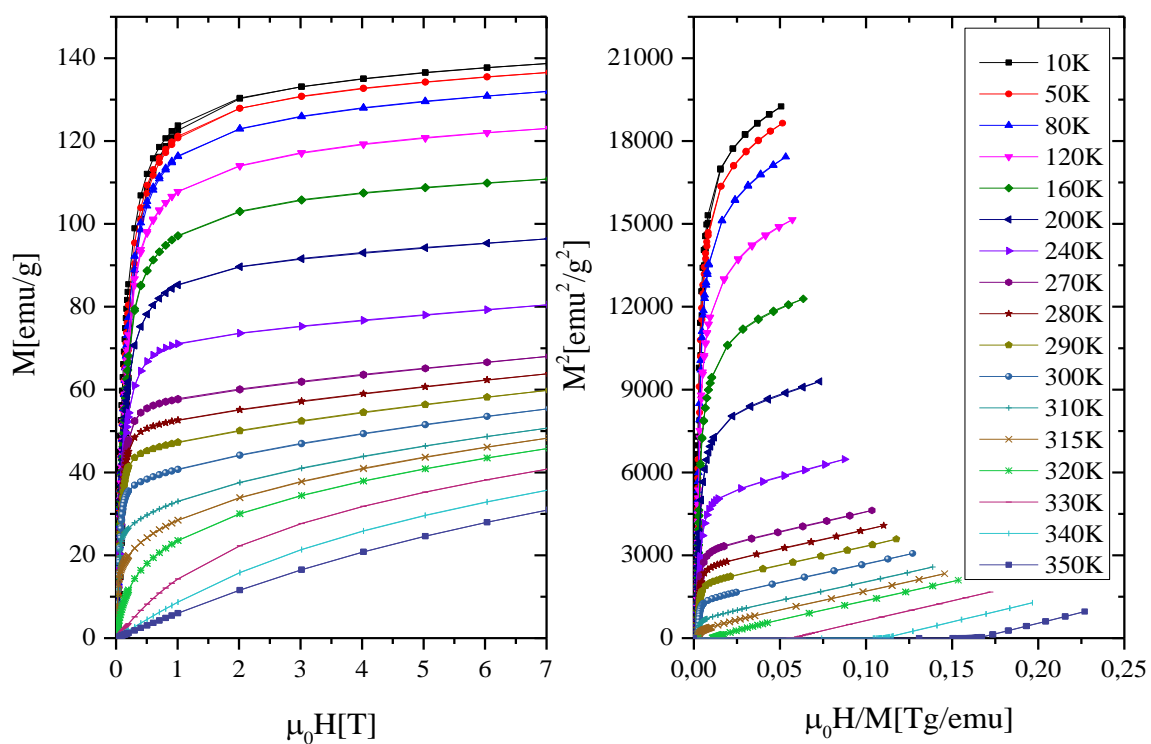


Histerezy magnetyczne dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Al_2$.

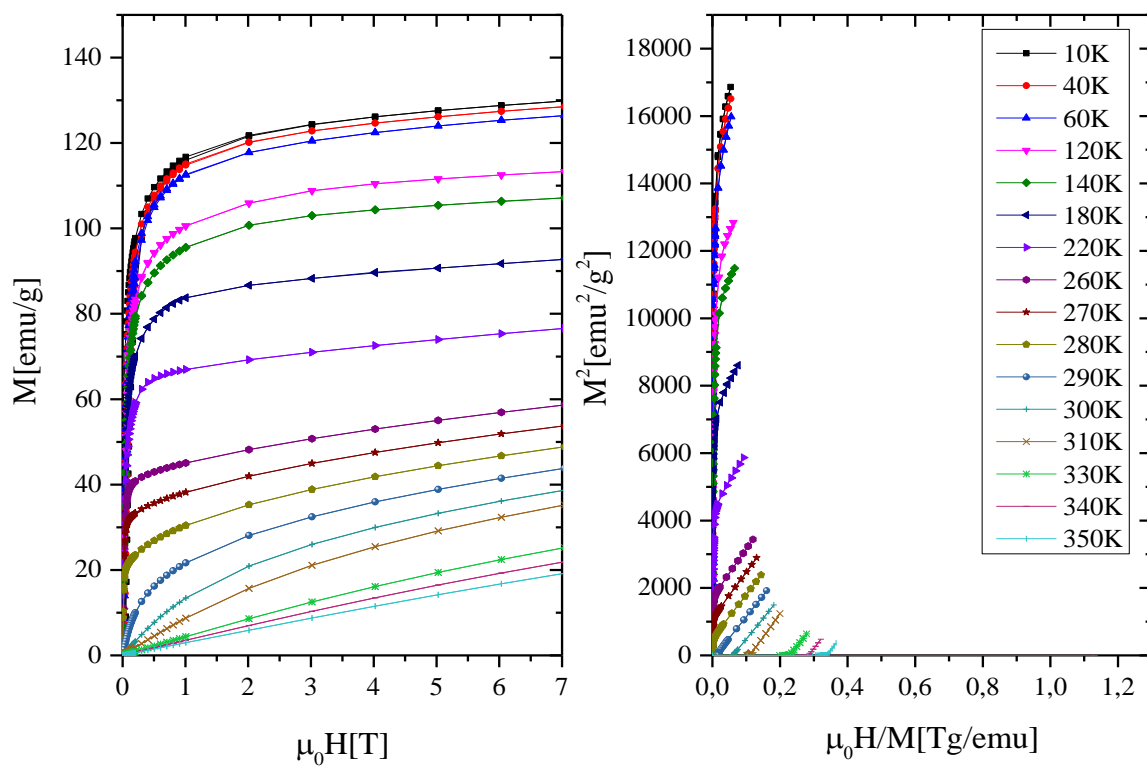
Krzywe namagnesowania oraz krzywe Arrotta dla związków z szeregu $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$.



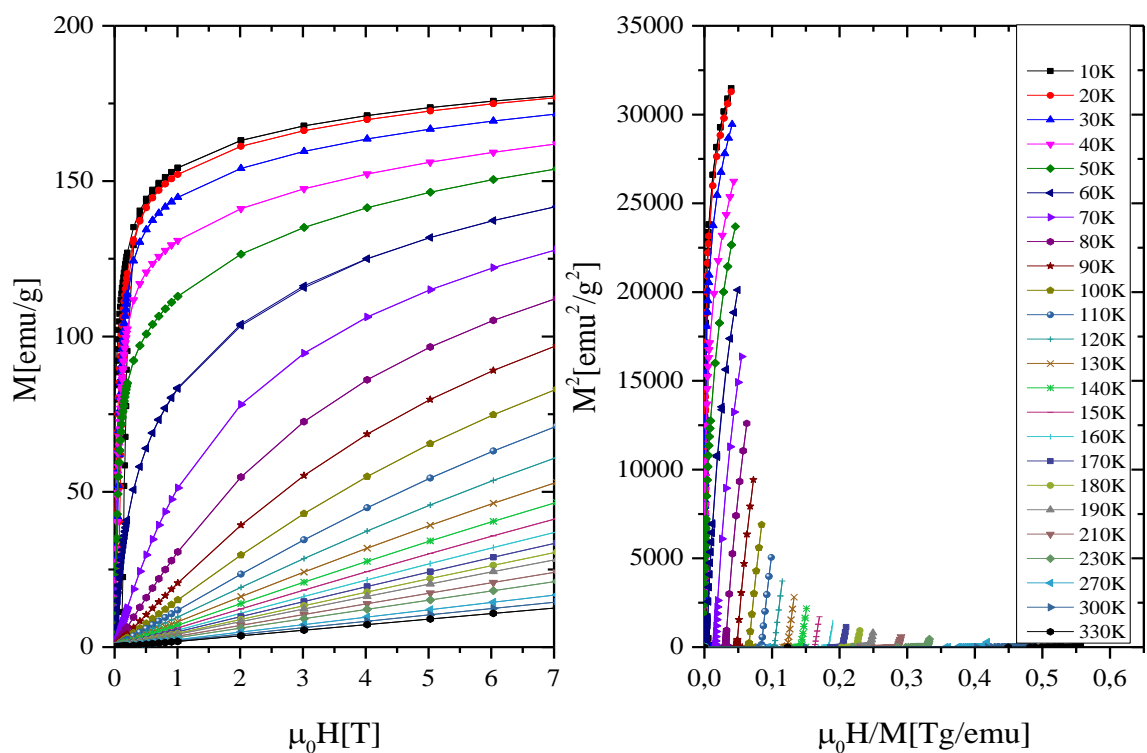
Krzywe namagnesowania oraz krzywe Arrotta dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.95}Al_{0.05})_2$.



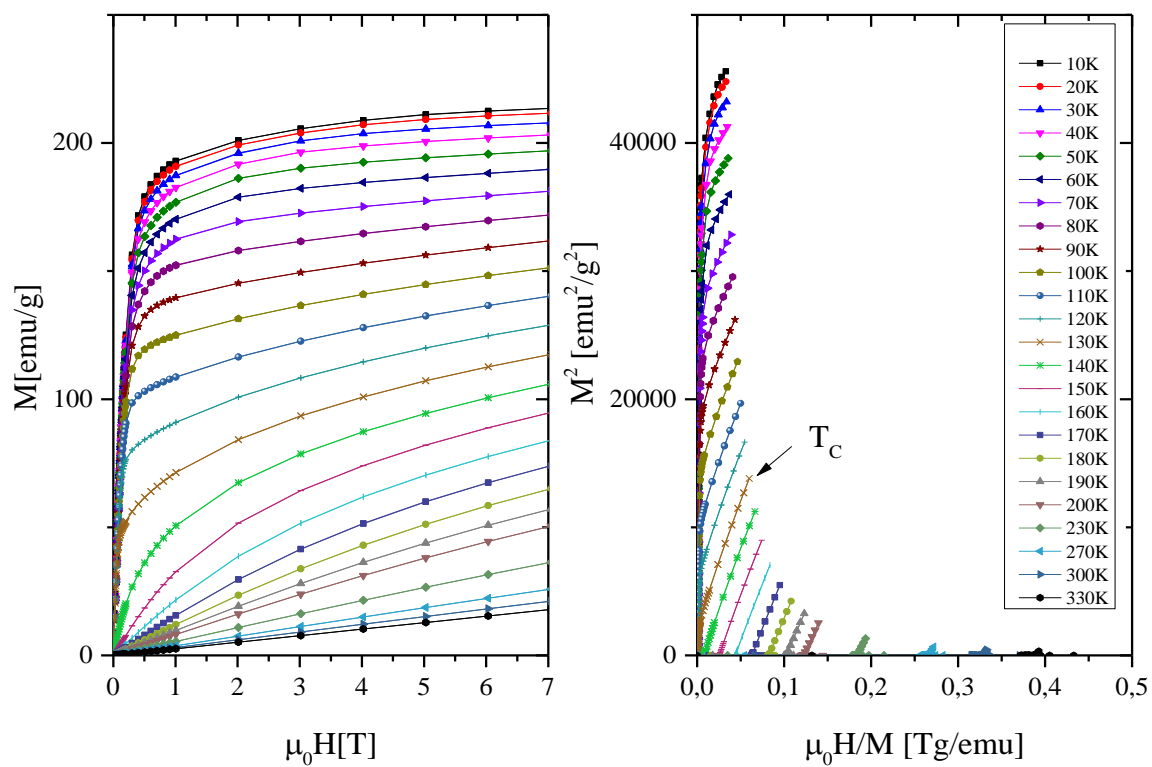
Krzywe namagnesowania oraz krzywe Arrotta dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.90}Al_{0.10})_2$.



Krzywe namagnesowania oraz krzywe Arrotta dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.85}Al_{0.15})_2$.



Krzywe namagnesowania oraz krzywe Arrotta dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.20}Al_{0.80})_2$.



Krzywe namagnesowania oraz krzywe Arrotta dla $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Al_2$.